

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería**  
**Metalúrgica**



**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS BASE**  
**ALUMINIO MEDIANTE *MOCVD* PARA PROTECCIÓN**  
**FRENTE A LA CORROSIÓN Y A LA OXIDACIÓN**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

María García Martínez

Bajo la dirección de los doctores

Francisco Javier Pérez Trujillo  
Alina Agüero Bruna

**Madrid, 2013**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA**  
**METALÚRGICA**



# **DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS BASE ALUMINIO MEDIANTE “MOCVD” PARA PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN Y A LA OXIDACIÓN**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**María García Martínez**

Bajo la dirección de los doctores  
Dr. Francisco Javier Pérez Trujillo  
Dra. Alina Agüero Bruna

**Madrid, 2012**



## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Materiales y Estructuras del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) bajo la dirección los Doctores Francisco Javier Pérez Trujillo y Alina Agüero Bruna, a quienes quiero expresar mi profundo y sincero agradecimiento por todo el apoyo, enseñanzas y valiosas contribuciones aportadas para la realización de este trabajo de investigación.

A todos mis compañeros del INTA, por la colaboración que me han aportado sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo, y en especial a Federico Longo Gregorio, Director del Área de Materiales Metálicos, por las facilidades e interés que me ha brindado.

A los miembros del grupo RAMPE (CESA, SENER, ITP, GUTMAR, TEKNIKER, AERNNOVA) por su contribución y al Ministerio de Industria y el de Educación y Ciencia por el apoyo económico aportado para la realización de la presente investigación (Proyectos CIT-370200-2005-18, ENE2005-08494-C02-01 y ENE2008-06755-C02-01).

Por último agradezco a mi familia y a amigos que me han acompañado y ayudado durante este tiempo pues aportaron el ánimo y el espíritu de trabajo en todo momento.





## ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	3
1.1. DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES Y RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.....	4
1.1.1. Degradación de los materiales.....	4
1.1.2. Recubrimientos protectores .....	5
1.2. CORROSIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE: Alternativas a los recubrimientos de cadmio en componentes aeronáuticos .....	7
1.2.1. Corrosión en la industria aeronáutica .....	8
1.2.1.1. Recubrimientos de cadmio: características y aplicaciones.....	8
1.2.1.1.1. Características del cadmio y aplicaciones .....	9
1.2.1.1.2. Problemática del cadmio: su toxicidad.....	12
1.2.1.1.3. Alternativas al cadmio .....	17
1.2.1.1.4. Recubrimientos de Al .....	19
1.2.1.1.5. Recubrimientos base Ni .....	24
1.2.1.1.6. Alternativas base Sn .....	24
1.2.1.2. Tratamientos superficiales de los recubrimientos protectores.....	25
1.2.1.2.1. Tratamientos mecánicos superficiales .....	25
1.2.1.2.2. Sellantes.....	27
1.3. CORROSIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS .....	27
1.3.1. Corrosión a elevadas temperaturas en turbinas energéticas. ....	30
1.3.1.1. Turbinas de vapor de generación de energía eléctrica.....	32
1.3.1.2. Turbinas aeronáuticas y turbinas de gas de generación de energía .....	33
1.3.2. Mecanismos de corrosión a temperaturas elevadas .....	35

1.3.3. Recubrimientos protectores frente a la oxidación a alta temperatura: aluminuros.....	41
1.3.3.1. Clasificación de los recubrimientos y su evolución histórica .....	43
1.3.3.1.1. Difusión a elevada temperatura .....	43
1.3.3.1.2. Recubrimientos en capa o “overlay coating” .....	47
1.3.3.1.3. Barreras térmicas (TBCs).....	49
1.4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO Y ALUMINUROS..	51
1.4.1. Deposición química en fase vapor (CVD).....	52
1.4.1.1. Definición de CVD .....	52
1.4.1.2. Ventajas e inconvenientes de la técnica CVD .....	53
1.4.1.3. Historia .....	54
1.4.1.4. Aplicaciones de la CVD.....	55
1.4.1.4.1. Microelectrónica .....	57
1.4.1.4.2. Metalización de polímeros .....	58
1.4.1.4.3. Barreras de difusión de gases .....	58
1.4.1.4.4. Propiedades ópticas.....	58
1.4.1.4.5. Adherencia .....	59
1.4.1.4.6. Propiedades tribológicas .....	60
1.4.1.4.7. Corrosión y oxidación.....	60
1.4.1.5. PROCESOS ALTERNATIVOS PARA LA GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL .....	60
1.4.1.5.1. Implantación iónica.....	60
1.4.1.5.2. Sol-gel .....	61
1.4.1.5.3. PVD (“Physical Vapour Deposition”).....	62
1.4.1.5.4. Evaporación .....	62
1.4.1.5.5. Deposición mediante bombardeo catódico (“Sputtering”).....	64
1.4.1.5.6. Cementación .....	65
1.4.1.6. Al-CVD: comparación con otras técnicas.....	66
1.4.1.7. Principios del proceso y mecanismos de deposición.....	68

1.4.1.8. Influencia de las variables del procesos de CVD en el régimen controlante.....	73
1.4.1.8.1. Temperatura.....	74
1.4.1.8.2. Presión .....	75
1.4.1.8.3. Concentración de reactivos.....	76
1.4.1.8.4. Uniformidad del recubrimiento .....	77
1.4.1.8.5. Adherencia recubrimiento-substrato .....	78
1.4.1.8.6. Uniformidad en la composición del recubrimiento .....	79
1.4.1.9. Clasificación de las técnicas de CVD.....	79
1.4.1.9.1. CVD activado térmicamente (APCVD y LPCVD).....	80
1.4.1.9.2. CVD de alta presión (APCVD): .....	81
1.4.1.9.3. CVD de baja presión (LPCVD):.....	81
1.4.1.9.4. CVD asistido por plasma (PACVD).....	82
1.4.1.9.5. CVD asistido por láser (LACVD) .....	83
1.4.1.10. Requerimientos básicos de un equipo de CVD activado térmicamente.....	84
1.4.1.10.1. Sistema de transporte de gases .....	85
1.4.1.10.2. Reactores de pared caliente .....	85
1.4.1.10.3. Reactores de pared fría .....	86
1.4.1.11. Técnica MOCVD .....	86
1.4.1.11.1. Precursores organometálicos .....	87
1.4.1.11.2. TIBA.....	90
1.5. NOVEDAD.....	93
2. OBJETIVOS .....	97
2.1.1. Objetivos científico-técnicos.....	98
2.1.2. Objetivos medioambientales .....	99
2.1.3. Objetivos industriales y socioeconómicos.....	100
2.1.4. Etapas de la investigación para el cumplimiento de los objetivos .....	101

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	105
3.1. MATERIALES Y GASES .....	107
3.1.1. Substratos .....	107
3.1.1.1. Acero inoxidable AISI 304 .....	108
3.1.1.2. Acero de alta resistencia AISI 4340 .....	109
3.1.1.3. Superalación base Ni Rene 80 .....	110
3.1.1.4. Aceros ferríticos P91 y P92 .....	110
3.1.1.5. Preparación superficial de las muestras .....	112
3.1.2. Probetas cadmiadas .....	113
3.1.3. Precursor organometálico .....	113
3.1.4. Gas inerte .....	113
3.1.5. Producto para limpieza del sistema MOCVD .....	114
3.2. SISTEMA MOCVD: características y mejoras aplicadas .....	114
3.2.1. Sistema de transporte de gases .....	114
3.2.2. Sistema de evaporación .....	115
3.2.3. Reactor .....	116
3.2.4. Sistema de recuperación de efluentes .....	116
3.2.5. Sistema de calentamiento del reactor .....	117
3.2.6. Sistema de vacío .....	118
3.2.7. Sistema de control .....	118
3.3. PLANIFICACIÓN DE ENSAYOS REALIZADOS .....	119
3.4. ENSAYOS PARA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al .....	120
3.4.1. Procedimiento para la realización de ensayos de deposición .....	122
3.5. ENSAYOS PARA GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al .....	124
3.5.1. Ensayos para generación de los recubrimientos de Al sobre el acero AISI 4340 para reemplazo de los de Cd .....	124
3.5.1.1. Estudio de la influencia de sellantes .....	125

---

3.5.1.2. Estudio de la influencia de tratamientos mecánicos superficiales .....	126
3.5.2. Ensayos para generación de los recubrimientos tipo aluminuro sobre las aleaciones René 80, P92 y P91 para corrosión a alta temperatura.....	127
3.6. ENSAYOS DE VALIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BASE Al .....	129
3.6.1. Ensayos de validación de los recubrimientos de Al para la aplicación corrosión a temperatura ambiente: reemplazo del cadmio.....	129
3.6.1.1. Adherencia .....	131
3.6.1.2. Compatibilidad con pinturas .....	133
3.6.1.3. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina .....	135
3.6.1.3.1. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas con y sin incisión .....	136
3.6.1.3.2. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas pintadas .....	137
3.6.1.4. Ensayo de resistencia a la humedad .....	139
3.6.1.5. Ensayo de corrosión por inmersión en líquidos .....	141
3.6.1.6. Ensayo de corrosión galvánica .....	143
3.6.1.7. Ensayo de fatiga axial .....	146
3.6.1.8. Determinación de hidrógeno .....	149
3.6.1.9. Ensayo de fragilización por hidrógeno y re-fragilización.....	152
3.6.2. Ensayos de validación de los recubrimientos de difusión de Al para la aplicación corrosión a alta temperatura: turbinas energéticas.....	157
3.6.2.1. Ensayo de oxidación cíclica en aire .....	157
3.6.2.2. Ensayo de oxidación isoterma en vapor .....	159
3.6.2.3. Ensayo de corrosión en caliente por sales fundidas.....	161
3.6.2.4. Ensayo de erosión.....	163
3.7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	167
3.7.1. Preparación metalográfica de las muestras.....	167
3.7.1.1. Proceso de corte .....	167
3.7.1.2. Embutición.....	168
3.7.1.3. Desbaste y pulido.....	169

---

3.7.2. Técnicas de caracterización empleadas .....	169
3.7.2.1. Técnicas analíticas .....	169
3.7.2.1.1. Microscopía óptica .....	169
3.7.2.1.2. Microscopía electrónica y análisis EDS .....	170
3.7.2.1.3. Difracción de rayos X .....	171
3.7.2.2. Técnicas computacionales .....	173
3.7.2.2.1. Software de Dinámica de Fluidos Computacional: FLUENT .....	173
3.7.2.2.2. Software de para análisis de datos de fatiga: SAFD .....	178
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	179
4.1. ENSAYOS PARA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al .....	179
4.1.1. Mejoras del sistema MOCVD .....	180
4.1.1.1. Automatización de las diferentes variables de proceso .....	180
4.1.1.2. Mejora de la uniformidad del flujo gaseoso dentro del reactor .....	181
4.1.1.3. Mejora de la uniformidad de la temperatura dentro del reactor .....	181
4.1.2. Estudio de la dinámica de fluidos en el interior del reactor .....	181
4.1.2.1.1. Hipótesis asumidas .....	182
4.1.2.1.2. Cálculos fluidodinámicos con Fluent .....	183
4.1.2.2. Estudio de la dinámica de fluidos para la geometría original .....	185
4.1.2.3. Estudio de la dinámica de fluidos para una geometría modificada. ....	187
4.1.2.3.1. Dos entradas simétricas del tamaño original y no centradas .....	187
4.1.2.3.2. Una única entrada coaxial centrada de tamaño original .....	188
4.1.2.3.3. Estudio del efecto de un difusor en una única entrada coaxial centrada de tamaño original .....	189
4.1.2.3.4. Efecto del aumento de la sección de la entrada coaxial del precursor .....	190
4.1.2.3.5. Dos entradas simétricas del tamaño original y no centradas, con difusor .....	192
4.1.2.4. Conclusiones del estudio de la dinámica de fluidos dentro del reactor de MOCVD ...	193
4.1.3. Ensayos de deposición de los recubrimientos de Al por MOCVD .....	199

4.1.3.1. Análisis de los recubrimientos de Al por MOCVD.....	199
4.1.3.2. Estudio de la influencia de las variables del proceso en la calidad del recubrimiento.....	209
4.1.3.2.1. Influencia de la temperatura.....	210
4.1.3.2.2. Influencia de la velocidad o caudal de gases. ....	211
4.1.3.2.3. Influencia de la presión de trabajo. ....	212
4.1.3.2.4. Influencia de la concentración de reactivos. ....	212
4.1.3.3. Caracterización del recubrimiento de Al optimizado obtenido por MOCVD. ....	213
4.2. RECUBRIMIENTOS BASE Al PARA REEMPLAZO DEL CADMIO .....	218
4.2.1. Ensayos para generación de los recubrimientos protectores base Al.....	218
4.2.1.1. Estudio del efecto del espesor del recubrimiento .....	218
4.2.1.2. Estudio del efecto de tratamiento superficial sobre el recubrimiento .....	228
4.2.1.2.1. Empleo de sellantes .....	228
4.2.1.2.2. Empleo de tratamientos mecánicos .....	239
4.2.2. Análisis y caracterización de los recubrimientos protectores base Al .....	245
4.2.2.1. Recubrimiento alternativo de Al .....	245
4.2.2.2. Recubrimiento de referencia de Cd electrolítico .....	247
4.2.2.3. Comparativa del contenido de H y otros elementos .....	249
4.2.3. Ensayos de validación de los recubrimientos protectores base Al .....	250
4.2.3.1. Adherencia .....	251
4.2.3.2. Compatibilidad con pinturas .....	252
4.2.3.3. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina .....	255
4.2.3.3.1. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas con y sin incisión .....	256
4.2.3.3.2. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas pintadas.....	258
4.2.3.4. Ensayo de resistencia a la humedad .....	260
4.2.3.5. Ensayo de corrosión por inmersión en líquidos .....	262
4.2.3.6. Ensayo de corrosión galvánica .....	266



4.2.3.6.1. Muestras ensayadas en 168 en la cámara de niebla salina .....	267
4.2.3.6.2. Muestras ensayadas en 336 en la cámara de niebla salina acética .....	270
4.2.3.7. Ensayo de fatiga axial .....	274
4.2.3.8. Medida de hidrógeno.....	285
4.2.3.9. Ensayo de fragilización por hidrógeno y re-fragilización.....	286
4.2.3.9.1. Ensayo de fragilización por hidrógeno .....	287
4.2.3.9.2. Ensayo de re-fragilización por hidrógeno.....	288
4.3. RECUBRIMIENTO PROTECTOR TIPO ALUMINURO PARA PROTECCIÓN EN TURBINAS ENERGÉTICAS .....	295
4.3.1. Ensayos para generación de los recubrimientos protectores tipo aluminuro .....	295
4.3.1.1. Recubrimiento protector tipo aluminuro sobre la aleación René 80 (Para turbinas aeronáuticas y de gas) .....	296
4.3.1.2. Recubrimiento protector tipo aluminuro sobre la aleación P92 (Para turbinas de vapor) 299	
4.3.2. Ensayos de validación de los recubrimientos protectores tipo aluminuro .....	303
4.3.2.1. Turbinas aeronáuticas y de gas: Sustrato René 80 .....	303
4.3.2.1.1. Ensayo de oxidación cíclica en aire a 1.100°C .....	303
4.3.2.2. Turbinas de vapor: Sustratos P92 y P91 .....	308
4.3.2.2.1. Ensayo de oxidación en vapor isoterma .....	308
4.3.2.2.2. Oxidación en vapor a 600 °C .....	308
4.3.2.2.3. Comparación con ensayo de vapor isoterma a 650 °C .....	315
4.3.2.2.4. Ensayo de corrosión a 600 °C.....	318
4.3.2.2.5. Ensayo de erosión a temperatura ambiente .....	332
5. CONCLUSIONES.....	339
BIBLIOGRAFÍA.....	345

## RESUMEN

Existen numerosas industrias que operan con materiales metálicos susceptibles de ser atacados o deteriorados por agentes agresivos. El coste asociado a la rehabilitación de estas estructuras, así como el mantenimiento global sostenible son los que fuerzan a estas industrias a invertir en el desarrollo de materiales y sistemas de protección que minimicen este coste. Por lo tanto, todas aquellas investigaciones encaminadas a ampliar la vida útil de un material tienen plena justificación, y los empeños para conseguirlo conllevan una mejora general de la economía. Una importante vía de investigación es la que se orienta hacia el desarrollo y estudio de recubrimientos protectores que permitan aumentar el tiempo de uso de los diferentes materiales.

Existen diversas técnicas de modificación superficial dirigidas a conseguir este objetivo – proteger contra la corrosión. Este trabajo de investigación se va a centrar en la técnica CVD, de la expresión inglesa “*Chemical Vapour Deposition*” o deposición química en fase vapor. La deposición química en fase vapor es un proceso muy versátil empleado para la producción de recubrimientos, polvos, fibras y componentes monolíticos. Esta tecnología es en la actualidad un factor esencial en la producción de semiconductores y otros compuestos electrónicos, en recubrimientos de herramientas, cojinetes y otras partes resistentes al desgaste y en aplicaciones ópticas, opto-electrónicas y de corrosión.

En este trabajo de investigación se estudian dos aplicaciones de recubrimientos de aluminio: La primera tiene lugar a temperatura ambiente: la corrosión de los aceros, empleados en la industria aeronáutica, protegidos por recubrimientos de cadmio y la necesidad del reemplazo de estos recubrimientos de cadmio debido a nuevas restricciones en materia de seguridad laboral y medioambiente. La segunda aplicación aborda el problema de la corrosión a alta temperatura de los materiales empleados en las turbinas de aprovechamiento energético – tanto las turbinas de vapor y de gas de generación de energía eléctrica como las turbinas aeronáuticas –.

### Aplicación 1: Corrosión a temperatura ambiente

Los recubrimientos electrolíticos basados en cadmio han representado en la industria aeronáutica, un papel clave en el tratamiento del acero contra la corrosión. Este tipo de tratamientos de sacrificio se usa principalmente en componentes estructurales, remaches y conectores eléctricos, dotando al acero de una alta protección frente a la

corrosión, conductividad, auto lubricación y soldabilidad, y manteniendo su alta resistencia. Sin embargo, son bien conocidos su alta toxicidad y su impacto en el medio ambiente. Por ello, su sustitución ha sido completa en todas las industrias a excepción de la aeronáutica, ya que en ésta, la exigencias de seguridad no han podido ser aún satisfechas mediante los sustitutivos planteados hasta el momento.

#### Aplicación 2: Corrosión a alta temperatura

El desarrollo tecnológico llevado a cabo sobre las instalaciones y equipos que operan a elevada temperatura, y más concretamente en turbinas de uso aeronáutico y turbinas de vapor y de gas para generación de energía eléctrica, ha tendido hacia un aumento en la temperatura, con el fin de incrementar la eficiencia energética. Para el caso de las turbinas aeronáuticas las temperaturas de los gases alcanzan 1400 °C y además los componentes están sujetos a choques térmicos. En el caso de las turbinas de vapor se pretende aumentar su temperatura de operación actual de 550 °C hasta 650 °C para incrementar su eficiencia energética y disminuir el impacto medioambiental de los gases resultantes del empleo de combustibles fósiles. Este incremento de temperaturas de operación supone una mayor aceleración de los procesos de oxidación.

De entre las numerosas técnicas que existen para la aplicación de recubrimientos, en este trabajo de investigación se ha empleado la Deposición Química en Fase Vapor (CVD), la cual tiene la peculiaridad de recubrir de forma homogénea toda la superficie de la pieza, incluso interiores, a diferencia de otros tipos de técnicas. Dentro de la técnica de CVD, se ha empleado la MOCVD (*"Metal Organic Chemical Vapour Deposition"*).

Los resultados permiten concluir que los recubrimientos de Al protectores a la corrosión a temperatura ambiente depositados por MOCVD y posterior aplicación de un sellante tienen grandes posibilidades para convertirse en una alternativa a los recubrimientos de cadmio. Aún así es necesario profundizar en estudios posteriores con el fin de evitar la fragilización de los aceros por hidrógeno y eliminar la necesidad de la aplicación de un sellante sobre el recubrimiento. También se concluye que los recubrimientos protectores a alta temperatura base aluminio desarrollados mediante MOCVD y posterior tratamiento térmico presentan una alta resistencia a la oxidación a alta temperatura y corrosión en caliente siendo capaces de extender la vida en servicio de los componentes de las turbinas energéticas.

# 1.

## INTRODUCCIÓN

En este capítulo se hace una exposición de la problemática de la degradación de los materiales y el empleo de recubrimientos para alargar la durabilidad de dichos materiales. Se describe la teoría de la corrosión medioambiental y de la corrosión y oxidación a alta temperatura.

Por un lado se profundiza en los recubrimientos electrolíticos basados en cadmio, repasando sus propiedades, aplicaciones y por último su toxicidad y problemática medioambiental llegando a la conclusión de la necesidad de su reemplazo por nuevos recubrimientos resistentes a la corrosión. Se hace un estudio de los distintos recubrimientos alternativos y su viabilidad.

Por otro lado se analizan los recubrimientos protectores empleados en las turbinas de los motores aeronáuticos y su posible uso en turbinas de vapor de generación de energía así como su desarrollo haciendo una revisión de los distintos tipos de recubrimientos empleados para atmósferas corrosivas a alta temperatura y los distintos métodos de deposición de los mismos.

Por último se describirá la técnica CVD ("*Chemical Vapour Deposition*" o deposición química en fase vapor) de generación de recubrimientos de aluminio y aluminuros. Se hará un breve repaso a la historia y aplicaciones de esta técnica para luego profundizar en el fundamento del proceso de la técnica y los diferentes tipos que existen para finalmente adentrarse en el proceso de deposición química en fase vapor a partir de un organometálico (en inglés, "*Metal Organic Vapour Deposition*", MOCVD).

## 1.1. DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES Y RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

### 1.1.1. Degradación de los materiales

El fenómeno de la corrosión se puede definir como la acción química, electromecánica, mecanoquímica, o biológica, lenta o acelerada de la naturaleza o el medio ambiente, que degrada y destruye los materiales. Este fenómeno se manifiesta más evidentemente en los cuerpos sólidos como son los metales.

El que la corrosión se produzca es lógico, ya que esta es la tendencia natural de los elementos que componen un material para regresar a su estado más estable, desde el punto de vista termodinámico. Para la mayoría de los materiales metálicos, esto significa la formación de óxidos o sulfuros, u otros compuestos básicos, que constituyen los minerales, es decir, la forma en que los metales se encuentran en la naturaleza.

El fenómeno de corrosión hace que los materiales se pierdan y que junto a su pérdida se produzca la pérdida de las características físicas por las que son utilizados en la práctica. Junto a las pérdidas del metal, llamadas pérdidas directas, siempre se producen una serie de pérdidas indirectas que son muy difíciles de evaluar y entre ellas hay que incluir la de fluidos por pérdida de estanqueidad que pueden llegar a ofrecer peligros de contaminación ambiental, mal funcionamiento de sistemas complejos e incluso explosiones. Entre las pérdidas indirectas hay que incluir los gastos derivados de la lucha contra la corrosión incrementando las dimensiones de los aparatos industriales con el fin de aumentar el coeficiente de seguridad, para conservar la resistencia mecánica cuando se presente corrosión. También son notables los gastos derivados de las paradas de las instalaciones, como consecuencia del tiempo improductivo y de la falta de producto fabricado.

Las pérdidas directas son consecuencia de la sustitución de las instalaciones corroídas y las necesarias para mantener una protección permanente de cualquier tipo de instalaciones metálicas, así como las resultantes de la necesidad de sustituir los

materiales férreos de construcción ordinarios por otros que aseguren una duración más prolongada.

Dentro de los diversos tipos de corrosión, la corrosión atmosférica es la más importante en cuanto a las pérdidas económicas que ésta genera, y es uno de los procesos más estudiados ya que alrededor del 80% de las instalaciones industriales se explotan bajo la acción directa de la atmósfera<sup>1</sup>. A pesar de los avances constantes de la tecnología y del gran desarrollo en el transcurso de los años, no se ha logrado un éxito completo en la eliminación del problema que representa el fenómeno de la corrosión, aunque se realizan numerosas investigaciones sobre materiales resistentes a la corrosión y sistemas de protección, existiendo organizaciones a nivel mundial tales como la NACE - “*National Association of Corrosion Engineers*” (Asociación Nacional de Ingeniería de Corrosión en Estados Unidos), con más de 22.000 miembros en 100 países.

En definitiva, hay tres motivos principales para el interés sobre la corrosión y el estudio de la misma: seguridad, economía y la conservación.

### 1.1.2. Recubrimientos protectores

Como la mayoría de los procesos de degradación tienen lugar a nivel superficial, una buena alternativa es la aplicación de un recubrimiento protector sobre la superficie que en ningún caso debe afectar a las propiedades mecánico-químicas del metal base. Según los requerimientos de cada caso, se pueden desarrollar capas protectoras de elevada resistencia mecánica (casos en los que la fricción y desgaste son importantes), o capas protectoras de elevada resistencia química (casos en los que la corrosión es importante por las condiciones del medio).

Desde el punto de vista tecnológico e industrial resulta interesante la aplicación de capas protectoras que alarguen la vida útil del material en su puesta en servicio y tiene importantes efectos sobre el medioambiente, ya que contribuye a la reducción del consumo de materiales. Existen metales denominados “estratégicos” que son constituyentes fundamentales de las principales aleaciones o materiales empleados mundialmente y cuya disponibilidad puede verse interrumpida, bien sea por la escasez de las reservas conocidas o por la situación geográfica y política de los correspondientes yacimientos. Estos elementos son cromo, cobalto, wolframio,

manganeso, vanadio, molibdeno, niobio, paladio, rodio, iridio, osmio y platino<sup>2</sup>. La ingeniería de superficies implica una disminución significativa de su consumo.

La elección del tipo de recubrimiento se deberá realizar atendiendo a una serie de premisas iniciales, dependiendo en cada caso del tipo de protección que se requiera, especialmente considerando la temperatura de operación y la agresividad del ambiente de operación. En la mayoría de los casos la selección del material adecuado para cada aplicación concreta en servicio es primordial para el buen funcionamiento de cualquier sistema, e importante para mejorar la durabilidad de los componentes. Si a su vez, este material es debidamente protegido superficialmente, la durabilidad del material se amplía.

Un recubrimiento tiene que cumplir una serie de requisitos que le permitan dar la mayor capacidad protectora:

1. Un recubrimiento debe tener una buena adherencia con el sustrato en todo el rango de las condiciones de utilización en servicio. Sobre todo deben considerarse los cambios de temperatura que puedan ocurrir, pues éstos, pueden provocar desprendimientos de los recubrimientos al generar diferencias de tensión entre sustrato y capa protectora.
2. Un recubrimiento no sólo debe ser resistente en las condiciones para las cuales ha sido desarrollado, pues pueden producirse situaciones puntuales extremas durante la operación con las que se tiene que contar a la hora de plantear el diseño del mismo.
3. Las condiciones que se empleen para realizar el recubrimiento protector deben ser consistentes con el propio sistema que se va a proteger, con su naturaleza y sus características.
4. El método que se elija para realizar el recubrimiento no debe afectar al material base en ningún caso, sobre todo debe, controlarse la temperatura de operación en aquellas condiciones en las que el propio material base es susceptible a las fluctuaciones térmicas.
5. Las condiciones de difusión que se produzcan en el proceso de generación de la capa protectora tienen que controlarse, pues la difusión de ciertas especies puede ser contraproducente.
6. Un recubrimiento no debe inducir una fractura en el sustrato, es decir no debe provocar grietas que se propaguen hacia el interior del material base.

7. Las propiedades en la interfase metal-recubrimiento son muy sensibles a la presencia de cualquier impureza. Éstas pueden, incluso, sufrir una desorción química que genere una fina monocapa no protectora, y por lo tanto no deseable. Así mismo debe evitarse cualquier tipo de segregación de elementos que varíe puntualmente la naturaleza química, tanto del sustrato como del recubrimiento.
8. La conformación y apariencia del recubrimiento debe ser lo más compacta y homogénea posible para producir la máxima protección. Así, la continuidad del mismo debe ser perfecta, de tal modo que sea capaz de recubrir todas y cada una de las superficies visibles del material base.

## 1.2. CORROSIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE:

### Alternativas a los recubrimientos de cadmio en componentes aeronáuticos

Los recubrimientos electrolíticos basados en cadmio han representado en la industria aeronáutica, un papel clave en el tratamiento del acero contra la corrosión. Este tipo de tratamientos de sacrificio se usa principalmente en componentes estructurales, remaches y conectores eléctricos, dotando al acero de una alta protección frente a la corrosión, conductividad, auto lubricación y soldabilidad, y manteniendo su alta resistencia. Sin embargo, son bien conocidos su impacto en el medio ambiente y su alta toxicidad. Por ello, su sustitución ha sido completa en todas las industrias a excepción de la aeronáutica, ya que en ésta, las exigencias de seguridad no han podido ser aún satisfechas mediante los sustitutivos planteados hasta el momento. Muchos tipos y clases de materiales se proponen como alternativa al cadmiado. Metalizados por bombardeo iónico de aluminio, aluminio electrolítico depositado a partir de electrolitos orgánicos y el metalizado electrolítico de recubrimientos de zinc-níquel alcalino son algunas de las alternativas más prometedoras para aplicaciones aeronáuticas. Pero antes de ver detenidamente las posibles alternativas al cadmio electrolítico se va a estudiar la corrosión electroquímica.



### 1.2.1. Corrosión en la industria aeronáutica

En la industria aeronáutica la corrosión ha constituido un serio problema para las estructuras de las aeronaves y elementos de a bordo, siendo muy dispares las evaluaciones por distintos autores de los costes derivados de la detección de la corrosión y de la restauración de los daños producidos por la misma (desde cifras del orden de 100 millones de dólares/año a más de 1000 millones/año)<sup>4</sup>. Esta diferencia espectacular de cifras no es de extrañar, ya que son raros los análisis detallados dados los tipos de acciones específicos y la variedad de campos operacionales conocidos. En todo caso, en aviación quizás más que en otras industrias, el interés de la corrosión debe estar dirigido a métodos de detenerla completamente, pues un grado de corrosión tolerable en diversas estructuras y mecanismos, aún con elevado factor de seguridad en diseño, puede ser intolerable en aeronáutica.

Al ser inevitable la corrosión, en la lucha contra la misma han de conjugarse armónicamente el desarrollo de métodos eficaces de protección y el de métodos de mantenimiento de los productos protectores, siendo preciso el constante desarrollo de aleaciones menos sensibles a los diversos fenómenos de corrosión y tratamientos protectores permanentes y poco costosos como los recubrimientos protectores.

Entre las zonas del avión propicias a la corrosión están los elementos del tren de aterrizaje. Quizás son los más problemáticos porque están expuestos a lodos, sales abrasivas y otros agentes abrasivos en las operaciones de despegue y aterrizaje y además quedan abiertos a la acción ambiental cuando el avión está estacionado, contando con piezas de gran complejidad y de difícil protección. La limpieza, lubricación y retoques de pintura son las medidas de mantenimiento más prudentes.

#### 1.2.1.1. Recubrimientos de cadmio: características y aplicaciones

En el campo aeronáutico, los recubrimientos de cadmio han demostrado ser los más efectivos para prevenir la corrosión cuando se aplican sobre pasadores roscados, tornillos, conectores y algunos componentes de trenes de aterrizaje (ver figura 1).



**Figura 1. Algunos ejemplos de componentes aeronáuticos que requieren recubrimientos de cadmio: pasadores, conectores y trenes de aterrizaje.**

Los beneficios asociados a los recubrimientos de cadmio están bien establecidos y se fundamentan en la buena resistencia a la fatiga, baja fragilización, par adecuado, buen acabado, buena adherencia y homogeneidad de los recubrimientos y en la alta protección frente a la corrosión. El cadmio actúa como ánodo de sacrificio dando lugar a productos de corrosión poco voluminosos y compactos que no generan variaciones dimensionales, y presenta además, una buena soldabilidad y apariencia atractiva. El cadmio tiene también una baja impedancia, por lo que otra de sus aplicaciones es para la protección de conectores.

#### 1.2.1.1.1. Características del cadmio y aplicaciones

El cadmio es un metal blando de color blanco-azulado. Es conocido no sólo por ser peligroso como consecuencia de su elevada toxicidad y capacidad de acumulación en la cadena alimentaria, sino también debido a su amplia distribución derivada de sus numerosas aplicaciones industriales, entre ellas la protección de los materiales, principalmente hierro o acero, frente a la corrosión ambiental en prácticamente todas las industrias, incluida la industria aeronáutica.

El cadmio fue descubierto en 1817 por Strohmeyer, pero no fue usado comercialmente hasta finales del siglo XIX. La primera aplicación del cadmio, principalmente en la forma de sulfuro, fue en pigmentos de pintura. También se empleó en cantidades menores en amalgamas dentales a principios de los años 1900. Durante la primera Guerra Mundial, el cadmio fue utilizado como un sustituto del Zn. Ya desde la segunda Guerra Mundial, casi todo el cadmio se ha destinado a estas cinco aplicaciones: pilas, pigmentos, aleaciones, galvanoplastia y recubrimientos, y estabilizadores para plásticos. Sin embargo, todos estos usos, excepto en pilas, disminuyeron radicalmente a finales del siglo XX. Su uso en galvanoplastia y como recubrimiento supuso más de la mitad del consumo de cadmio en 1960 pero cayó a aproximadamente el 8 % hacia el año 2000. Los pigmentos de cadmio supusieron un 20 % al 30 % del consumo de cadmio entre 1970 y 1990 pero también disminuyó a aproximadamente al 12 % hacia el 2000. Entre 1970 y 2000, el empleo del cadmio en estabilizadores se disminuyó del 23 % al 4 %, y su empleo en aleaciones del 8 % al 1 %. Al contrario el empleo del cadmio en pilas creció del 8 % en 1970 al 75 % en 2000<sup>5</sup>.

El cadmio es un elemento poco abundante en la naturaleza, que no se encuentra en su estado puro, sino que se obtiene como subproducto de la minería y de la extracción de zinc, cobre y plomo y su producción depende de la demanda de estos minerales<sup>6</sup>. El reciclado esta también una fuente importante. Los Estados Unidos comenzaron la producción comercial del cadmio en 1907 convirtiéndose en el líder mundial de producción de cadmio desde 1917 hasta finales de 1960. La producción de cadmio estadounidense alcanzó su punto máximo en 1969, en 5,737 toneladas métricas (5.5 millones de kilogramos)<sup>6</sup>. En 2002, los Estados Unidos eran el séptimo productor más grande de cadmio, con aproximadamente el 4 % de la producción mundial<sup>7</sup>. Tanto su producción como su consumo han disminuido en las últimas décadas, debido a su toxicidad y a su impacto en la salud (se trata de un reconocido elemento cancerígeno) y en el medioambiente.

Como se ha visto al principio de este apartado, una de las aplicaciones del cadmio es como recubrimiento, con el que se busca tres usos principales:

- [1]** Aportar resistencia a la corrosión a los componentes,
- [2]** Aportar adecuada lubricidad para pasadores roscados, y
- [3]** Aportar resistencia a la corrosión-oxidación y conductividad a conectores eléctricos.

Los recubrimientos de cadmio son ampliamente utilizados en la protección de componentes destinados al sector aeronáutico y aeroespacial, debido a las excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica, lubricación y soldabilidad, que proporcionan a los sustratos férreos (aceros de media y alta resistencia). Los recubrimientos de cadmio son de poco espesor ( $< 25 \mu\text{m}$ ) y dúctiles de modo que permanecen adheridos bajo doblado<sup>8</sup>, y sus productos de corrosión son de bajo volumen y no aumentan el aislamiento eléctrico de los conectores eléctricos. Los componentes aeronáuticos, durante su vida útil, ya sea debido a agentes atmosféricos o al propio desgaste por uso, pueden sufrir alteraciones y deterioros en las capas protectoras. Ante este hecho, cabría la solución de desmontar la pieza dañada y sustituirla por una nueva. Sin embargo, en la mayoría de los casos esto no es posible, bien sea por las grandes dimensiones de las piezas o bien porque el desmontaje de las mismas es prácticamente imposible. Es por tanto necesario, que el tratamiento de dichos componentes se realice mediante un depósito selectivo de recubrimientos. Ello representa a priori un método sencillo, eficaz y de bajo coste.

Algunas de las ventajas, así como las desventajas, de los recubrimientos de cadmio se resumen en la tabla 1<sup>9</sup>.

Ventajas	Desventajas
Buena resistencia a la corrosión	Tóxico
Recubrimiento de sacrificio	Fragilización del titanio
Galvánicamente compatible con aleaciones de aluminio	Fragilización de aceros a elevada temperatura
Fácil de soldar	Fragilización por $\text{H}_2$ en procesos de electrodeposición
Recubrimientos reparables in situ si es necesario	

**Tabla 1. Ventajas y desventajas del cadmiado electrolítico**

El cadmiado electrolítico es un gran protector de los componentes de acero. En ambientes marinos, los recubrimientos de cadmio actúan como barrera aislando al sustrato de acero de su entorno ambiental. La velocidad de corrosión del cadmio es relativamente baja por lo que aporta protección continua durante largos periodo de tiempo. Además el empleo de tratamientos de conversión con cromatos puede alargar dicha protección por mayor tiempo.

Por otro lado, el cadmio es un material de sacrificio que proporciona una protección galvánica continua incluso cuando se raya y se expone la superficie del material subyacente. En general no se puede sustituir por simples capas que funcionen como barreras, ya que una vez que dicha capa se araña, el material subyacente se corroe.

Las principales desventajas del cadmio están recogidas en la tabla 2. Se han investigado los problemas de toxicidad y la fragilización de las aleaciones de titanio. Los aceros de alta dureza son susceptibles de sufrir fragilización por hidrógeno. Los procesos electrolíticos de cadmiado pueden introducir niveles de  $H_2$  peligrosos en los componentes de acero. En ese caso de los aceros son necesario tratamientos térmicos de des-fragilización con temperaturas comprendidas entre 170 °C y 230 °C con el fin de reducir el riesgo de fractura del componente por fragilización por  $H_2$ . En el caso de los aceros de ultra dureza, algunos productores prefieren llevar a cabo los procesos de recubrimientos con cadmio en vacío, con el objetivo de eliminar los riesgos de incorporación de hidrógeno al material.

### 1.2.1.1.2. Problemática del cadmio: su toxicidad

Los recubrimientos de cadmio han demostrado ser los más efectivos para prevenir la corrosión cuando se aplican sobre pasadores roscados, tornillos, conectores y algunos componentes de trenes de aterrizaje. Los beneficios asociados a los recubrimientos de cadmio están bien establecidos y se fundamentan en la baja fatiga, baja fragilización, torque adecuado, buen acabado, buena adherencia y homogeneidad de los recubrimientos y en la alta protección frente a la corrosión que proporcionan a los sustratos sobre los que se aplican, actuando el cadmio como ánodo de sacrificio además de dar lugar a productos de corrosión poco voluminosos y compactos que no generan variaciones dimensionales, además de presentar una buena soldabilidad y apariencia atractiva.

Sin embargo, debido a la elevada toxicidad del cadmio y a su impacto en la salud (véase tabla 3) y en el medioambiente, Directivas de la Unión Europea y de los Estados Unidos imponen restricciones a su uso -cuando no su completa eliminación- en sectores como la industria de automoción o la de aparatos eléctricos y electrónicos. En la tabla 2 muestran los límites de exposición al cadmio en los lugares de trabajo impuestos en Estados Unidos y UE. La Unión Europea restringe el uso del cadmio en la directiva RoHS, "*Restriction of Hazardous Substances*" (Restricción de Sustancias

Peligrosas) que fue adoptada en 2003 y que entró en vigor el 1 de julio de 2006 y se haría efectivo el 10 de diciembre de 2011<sup>10</sup>. Más recientemente, en mayo de 2011, la UE ha publicado un nuevo reglamento nº 449/2011 con el fin de modificar el alcance de las restricciones del cadmio en el Anexo XVII del reglamento (UE) nº 1907/2006 REACH<sup>11</sup>. La nueva normativa amplía el alcance de la restricción de cadmio mediante la inclusión de, entre otros, el uso del cadmio en las joyas y en el cloruro de polivinilo reciclado (PVC), aunque de momento mantiene, la exención para los recubrimientos de cadmio en artículos usados en las industrias aeronáutica, aeroespacial, minería y nuclear<sup>12</sup>. Todas estas razones -las restricciones que han incrementado los costes derivados del uso del cadmio así como su eliminación y una creciente preocupación por el medioambiente y la salud de los trabajadores- hace que desde hace más de una década, se hayan multiplicado los esfuerzos por conseguir recubrimientos alternativos que cumplan las especificaciones y requerimientos que presentan los recubrimientos de cadmio. Debido a que estas restricciones han incrementado los costes derivados del uso del cadmio así como su eliminación y junto a una creciente preocupación por el medioambiente y la salud de los trabajadores, se están estudiando diferentes alternativas para sustituir este metal por otros recubrimientos menos contaminantes.

Fuente		Antes de 1993	A partir de 1993
UE	INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo)	0,1	0,002
USA	OSHA (Occupational Safety & Health Administration)	0,1	0,005

**Tabla 2. Valores Límites de Exposición Ambiental en España (VLA-ED) para el cadmio como fracción respirable en mg/m<sup>3</sup> o en el caso de USA<sup>13</sup>, (VLA-ED) (TLV-TWA en mg/m<sup>3</sup> (TLV-TWA "Threshold Limit Value - Time Weighted Average" se refiere a la concentración promedio en tiempo de exposición, para un día laborable de 8 horas y una semana 40 horas, a las que casi cualquier trabajador puede ser expuesto día tras día, sin efectos adversos).**

Las restricciones impuestas en el uso del cadmio, junto con la creciente preocupación por la salud y medioambiente, iniciada años atrás, han estimulado la creación de numerosos programas, destacando las acciones iniciadas por ACARE ("Advisory Council for Aeronautics Research" in Europe) con vistas al año 2020. Entre los grupos que han estudiado recubrimientos alternativos a los de cadmio se encuentran el de

ROWAN TECHNOLOGY GROUP<sup>14,15,16,17</sup>, que ha potenciado el desarrollo de programas estadounidenses, canadienses y de algunas empresas del sector aeronáutico desarrollando recubrimientos basados en deposición de aluminio por IVD, “*slurries*”<sup>18</sup> o deposiciones electrolíticas de zinc-níquel entre otros, y el grupo europeo GARTEUR<sup>19</sup>, formado por Francia, Alemania, Italia, Países Bajos, Suecia y Reino Unido en el que ha desarrollado y comparado recubrimientos basados en deposiciones electroquímicas de zinc-níquel, zinc- cobalto-hierro, “*slurries*” de aluminio y recubrimientos de aluminio mediante IVD y “*Sputtering*”.

Órgano	Daño
Riñón	Cuando las personas se encuentran expuestas a un exceso de cadmio a través del aire o de la dieta puede ocasionar la formación de cálculos renales, o bien, debilitamiento de los huesos
Pulmón	En trabajadores de fábricas en las que los niveles de cadmio en el aire son altos se ha observado enfisema.  Se ha observado cáncer pulmonar en animales expuestos al metal por largos periodos. Algunos estudios en humanos sugieren que la inhalación prolongada de cadmio aumenta el riesgo de sufrir cáncer.
Sistema circulatorio	Presión arterial alta en animales expuestos, no se sabe con certeza si el cadmio tiene un papel importante en la hipertensión arterial en humanos.
Sistema reproductivo	En animales se han observado efectos en el desarrollo y la reproducción, pero no en humanos.

Tabla 3. **Algunos efectos de la exposición crónica al cadmio**

Por ahora, esta prohibición no se ha hecho extensiva a la industria aeronáutica (las últimas normativas europeas proponían su eliminación total a nivel industrial antes del 2010, pero esto no se ha hecho efectivo de momento) debido, principalmente, a la dificultad de satisfacer los elevados requerimientos de protección de determinadas aleaciones de acero, dadas las exigencias de seguridad que demanda el sector. No obstante, la industria aeronáutica no es ajena a la problemática del cadmio, y desde hace años lidera e impulsa la investigación de alternativas. La mayoría de las opciones

respetuosas con el medioambiente que en la actualidad se proponen para sustituir a estos elementos, satisfacen únicamente de forma parcial estos requerimientos y en ocasiones los costes para su implantación los hacen inviables. Hay que tener en cuenta, además, que las soluciones no sólo han de ser de fácil industrialización, sino que necesitan utilizarse en operaciones de reparación y mantenimiento de aeronaves, lo que supone una exigencia más relacionada con la facilidad de aplicación “in situ”.

La consecución de elementos sustitutivos adecuados representaría, además de un beneficio para el bienestar de los operarios y conservación del medioambiente, unos considerables ahorros en costes. Una alternativa de bajo impacto medioambiental no requeriría equipamientos de seguridad para los empleados, ni instalaciones especialmente acondicionadas para su utilización, como es en el caso del cadmio.

Por tanto, la sustitución del cadmio representa un gran reto para el sector aeronáutico, no sólo por su aplicación a dicho sector, sino por su posible extensión a otros ámbitos. Otros escenarios como el de la minería, energía nuclear, industria petrolífera y gasista, equipamientos electrónicos, y defensa, podrían ser beneficiados del desarrollo de elementos sustitutivos, debido a los fuertes requerimientos necesarios (protección frente a la corrosión; protección de sustratos férricos; compatibilidad galvánica con aluminio y sus aleaciones; baja resistencia eléctrica; y superficie soldable) que dichos entornos de trabajo exigen, y que podrían resumirse en dos características: alta resistencia a la corrosión en intensas condiciones de corrosión y largos ciclos de vida; y priorización de la salud de usuarios y cuidado del medioambiente.

A fecha de hoy, las soluciones existentes solo ofrecen resultados parciales, y en ocasiones, no sólo son inadecuadas para el sector aeronáutico por sus características, sino además, por su compleja aplicación y requerimiento de instalaciones y equipamientos especiales, imposibilitando el desempeño habitual de operaciones de reparación y mantenimiento.

En la actualidad, el sector aeronáutico constituye el principal demandante de sustitutivos. El sub-sector de fabricación sería sin duda alguna, el principal foco de aplicación de materiales más respetuosos con el medio ambiente.

Además del sub-sector de fabricación, conviene destacar como potencial foco de aplicación dentro del sector aeronáutico, aquellas empresas encuadradas en labores



de mantenimiento de aeronaves y en las cuales, la utilización del cadmio representen una parte importante de su actividad.

Es posible evaluar el gran potencial de las *alternativas de bajo* impacto medioambiental al considerar la evolución que en los próximos años sufrirá el sector aeronáutico. En el periodo comprendido entre los años 2006 y 2026, se estima el número de aeronaves a nivel mundial aumentará anualmente a razón de 1.200 nuevas aeronaves comerciales y 50 aeronaves de carga. Estas cifras representan unos crecimientos anuales del sector del 3.9 % y 4.7 %, en la fabricación de aeronaves comerciales y de carga, respectivamente, lo cual en términos económicos, representa un volumen de inversión superior a 1,8 billones de euros. Teniendo en cuenta que el mercado aeroespacial español, representa cerca de 1,5 % del mercado internacional, esto supondría unos ingresos de alrededor 270.000 millones de euros.

La investigación de materiales “respetuosos” con el medioambiente es de gran relevancia si consideramos que tradicionalmente el aluminio y el acero han representado entre el 70 % y 90 % de la composición de las aeronaves, y que a pesar de la creciente inclusión de partes de material compuesto en sustitución de materiales metálicos en aplicaciones aeronáuticas, a fecha de hoy la mayoría de las flotas llevan elementos estructurales de aluminio y acero. Por tanto, los recubrimientos de elementos estructurales, llegan a representar un volumen de negocio de entorno a 1.298 millones de euros.

Esta importancia se pone aún más de manifiesto, si se evalúan además de la aplicación a la producción del sector aeronáutico, las actividades de mantenimiento y reparación en las cuales estos materiales son utilizados, y los potenciales ámbitos de aplicación anteriormente mencionados. Cabe resaltar, que la consecución de sustitutivos menos nocivos reduciría el coste global de operar con una sustancia peligrosa como el cadmio, y representaría sin duda alguna, una considerable ventaja competitiva de mercado, para aquellas empresas que utilizaran en su producción dichos nuevos elementos, al cumplir de antemano, los plazos determinados por las Directivas Europeas.

#### 1.2.1.1.3. Alternativas al cadmio

Antes de examinar las posibles alternativas a los recubrimientos de cadmio veremos las propiedades y requisitos que deben cumplir los recubrimientos alternativos, además de ser no ser dañinos para el medioambiente y la salud:

- [1]** Ser compatible con los materiales del sustrato y fluidos durante el servicio
- [2]** Protección galvánica y resistencia a la corrosión
- [3]** No provocar fragilización por hidrógeno de los aceros de alta resistencia y soportar las cargas por fatiga.
- [4]** Buena conductividad eléctrica según la aplicación.
- [5]** Adecuada lubricidad para las piezas de unión o pasadores que se deslizan.
- [6]** Que se puedan pintar cuando sea requerido.

Durante los últimos 10 años se han evaluado numerosos candidatos para reemplazar el cadmio pero no ha surgido ninguno sólo como único candidato, sobre todo en el caso de los aceros de alta resistencia que son susceptibles a la fragilización por hidrógeno sufriendo daños durante el servicio. La tabla 4 resume los distintos recubrimientos que han sido estudiados como alternativos a los de cadmio. Los recubrimientos candidatos a reemplazar el cadmio incluyen, entre otros, Al-Mn galvanizado, aleaciones Zn-Ni y Sn-Zn, compuestos de polímero con partículas metálicas en su matriz, nuevas aleaciones de acero inoxidable y Al galvanizado<sup>20</sup>. Hay limitaciones asociadas con todos estos procesos, pero los recubrimientos de Al parecen tener las mejores perspectivas para ser el elegido. El aluminio tiene algunas ventajas respecto al cadmio, como:

- [1]** No es un material peligroso; no presenta ningún riesgo para el medioambiente, la salud, o seguridad de los trabajadores.
- [2]** Presenta buena resistencia a la corrosión.
- [3]** Proporciona la protección galvánica o de sacrificio.

[4] Buena resistencia química a fluidos y/o productos químicos empleados en os aviones.

[5] Resiste grandes procesados y altas temperaturas de funcionamiento.

[6] Su presión de vapor es inferior a la del cadmio, lo cual es necesario para aplicaciones aeroespaciales.

[7] Es la alternativa Aceptable bajo la norma MIL-DTL-83488 (la especificación militar para Cd y Al-IVD)<sup>21</sup>.

Hasta el momento los únicos candidatos que han sido aprobados o utilizados para unos pocos usos de las Fuerzas Aéreas son:

[1] Aluminio depositado mediante una deposición física en fase vapor ("*Ion Vapour Deposition* (IVD)", que necesita tratamientos posteriores (como proyección con perla de vidrio y/o tratamiento químico de conversión, pero que contiene cromo) para mejorar la resistencia a la corrosión y la adherencia de la pintura, para trenes de aterrizaje, etc.,

[2] Electrodeposición de aluminio sobre conectores o contactos eléctricos, pero que actualmente sólo puede cubrir pequeñas zonas y en hornadas, y además puede requerir postratamientos.

Alternativas al cadmio	
Al + tratamiento de conversión	Aleaciones Sn-Zn
Al-Mg	Mezclas Sn+Zn
Ni "electroless"	Multicapas Ti/Al
Ni	TiN
Ni-Co + "+"composites" de PTFE	Zn + tratamiento de conversión
Ni-Ti	Aleaciones Zn-Al
No metálico (con Al, Zn)	Mezclas Zn+Al
Silicatos	Aleaciones Zn-Co
Sn	Aleaciones Zn-Fe
Aleaciones Sn-Co	Aleaciones Zn-Mn
Aleaciones Sn-In	Aleaciones Zn-Ni
Aleaciones Sn-Ni	Aleaciones Zn-Ni-P
Aleaciones Sn-Pb	Aleaciones Sn-Co

Tabla 4. Alternativas al cadmio

A continuación se hace un repaso por la historia de los recubrimientos alternativos al cadmio.

#### 1.2.1.1.4. Recubrimientos de Al

Uno de los primeros recubrimientos que se planteó para reemplazar el cadmio, especialmente en los pasadores aeroespaciales, fueron los recubrimientos de aluminio depositados por la técnica de plaqueado iónico, en inglés “*Ion Vapour Deposition*” (IVD)<sup>22</sup>. Esta técnica requiere cámaras de vacío en las que se evapora Al mediante calentamiento de alambres por resistencia eléctrica en un plasma creado por una diferencia de potencial entre la fuente del Al y los componentes a recubrir y asistido por filamentos. IVD es un proceso relativamente costoso, incompatible con piezas de geometría complicada y en el caso de conectores resulta difícil de soldar en frío mientras que en el caso de pasadores requiere aplicación de lubricantes sólidos. El recubrimiento resultante era poroso y debía ser densificado por proyección con perla de vidrio (en inglés “*shot peening*”) para mejorar su resistencia a la corrosión. De todas formas los mejores resultados se obtuvieron para recubrimientos sometidos a tratamientos de conversión estándar con cromatado, con resultados de resistencia a corrosión en ensayos de cámara de niebla salina, ensayos de niebla ácida de dióxido de sulfuro, así como exposiciones en el exterior. Pero estos tratamientos de cromatado introducen otros problemas como el manejo de los baños de cromatado y su peligrosidad por el  $\text{Cr}^{6+}$ . (Véase tabla 5). Estudios posteriores han mejorado el proceso de IVD obteniéndose recubrimientos más uniformes y densos<sup>23</sup>. Actualmente estos recubrimientos se emplean para componentes de trenes de aterrizaje.

Recubrimientos alternativos	Ensayo de niebla salina (AST B117)	Niebla ácida ( $\text{SO}_3$ )	Exposición al exterior
Cd de referencia	Excelente	Buena	Buena
Cd (baja fragilización por $\text{H}_2$ )	Buena	Buena	No aporta/Buena
Cd (PVD)	Buena	Buena	No aporta/Buena
Al (IVD: proyección +cromatado)	Buena	Excelente	Excelente

**Tabla 5.** Comparación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de Al por IVD y de Cd<sup>22</sup>.

Otros estudios demuestran el comportamiento relativamente pobre de los recubrimientos de aluminio depositados por la técnica PVD pero se observa que añadiendo aleaciones al aluminio se puede mejorar su resistencia a la corrosión. La tabla 6 resume algunos resultados de los recubrimientos de aluminio depositados por la técnica PVD publicados en 1995 como parte de un estudio de la evaluación del comportamiento de recubrimientos de Zn-Ni obtenidos por electrodeposición<sup>24</sup>.

Recubrimientos alternativos	Método de deposición	Exposición a niebla salina (ASTM B117)	Protección de sacrificio	Compatibilidad galvánica <sup>a</sup>
Cd de referencia	Electrodeposición	Buena	Buena	Buena
Zn de referencia	Electrodeposición	Mala	Buena	Mala
Al	PVD		Mala	Buena <sup>b</sup>
Aleaciones de Al	PVD	Buena	No aporta	Buena <sup>b</sup>
Inorgánico con partículas de Al y/o Zn	Inmersión o aspersión	Buena	Buena	Buena
Sn-Zn	Electrodeposición	Buena	Buena	No aporta
Zn-Co	Electrodeposición	No aporta	Buena	No aporta
Zn-Ni	Electrodeposición	Buena	Buena	Buena

Tabla 6. Resistencia a la corrosión de posibles recubrimientos alternativos a los de cadmio para aplicaciones aeronáuticas<sup>24</sup>. a) Con materiales empleados en la industria aeronáutica como aleaciones de aluminio, de titanio y materiales compuestos de fibra de carbono. b) Excepto comportamiento pobre en el caso de materiales compuestos de fibra de carbono.

Investigaciones publicadas en 1996 aportan datos interesantes acerca de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de aluminio y multicapas titanio/aluminio<sup>25</sup>, de 15  $\mu\text{m}$  de espesor, depositados por la técnica de PVD sobre tornillos y cilindros de acero al carbono. La temperatura de proceso se mantuvo por debajo de 300 °C para prevenir la formación de compuestos intermetálicos en la interfase sustrato-recubrimiento. Se comparó el comportamiento de dos recubrimientos multicapas diferenciados en que la capa exterior era en un caso de aluminio y en el otro de titanio. Aparentemente los recubrimientos de titanio, en ensayos de cámara en niebla salina, no aportaban resistencia a la corrosión debido a su porosidad, incluso su resistencia era menor que la del sustrato de acero sin recubrir y la de los recubrimientos de Al depositados por PVD (véase tabla 7). Los recubrimientos multicapas Ti/Al/.../Al

proporcionan mejor resistencia a la corrosión que aquellos multicapas Ti/Al/.../Ti debido a que la capa de Al es más protectora que la de Ti.

Recubrimientos alternativos	Horas hasta aparición de productos de corrosión parda (ASTM B117)
Acero sin recubrir	-
Al (PVD)	216
Ti (PVD)	<< 24
Multicapas Ti/Al/.../Al <sup>i</sup>	408
Multicapas Ti/Al/.../Ti <sup>i</sup>	144

Tabla 7. Resistencia a la corrosión de recubrimientos de Al y multicapas Ti/Al por PVD<sup>25</sup>.  
<sup>i</sup> Esta es la capa más externa expuesta al ambiente

Otras investigaciones se han dirigido hacia la deposición de aluminio a partir de sales orgánicas en tolueno<sup>26</sup>. Este recubrimiento tiene una excelente resistencia a la corrosión y no causa fragilización por H<sub>2</sub>. Sin embargo es potencialmente peligroso por que emplea solventes inflamables por lo que debe realizarse en ausencia de agua y oxígeno y requiere además un baño previo de Ni. La ventaja que presenta esta técnica frente a la técnica PVD es que permite un mejor control de la deposición sobre todas las superficies expuestas. Además se pueden recubrir superficies internas. Por otra parte hay en la actualidad una sola fuente de producción pero parece que se han comenzado a otorgar licencias. Sus aplicaciones incluyen los pasadores y partes concretas para la industria marina, del ferrocarril, electrónica y otras industrias.

Otros recubrimientos estudiados que se encuentran en el mercado son los compuestos de polímero con partículas metálicas en su matriz (normalmente Zn o Al). Se emplean comúnmente en pasadores para automóviles. Las piezas a recubrir se sumergen en una cesta en el material compuesto polimérico y al ser sacadas se someten a centrifugado a alta velocidad para eliminar el exceso de material. Es un método poco costoso y no causa fragilización. Como desventajas actuales están la dificultad de control del proceso y la posibilidad obstrucción de las roscas en pasadores y tornillos. Con este método es importante mantener una correcta viscosidad para eliminar el exceso de recubrimiento y evitar así posibles obstrucciones<sup>8</sup>.

Los “*slurries*” son suspensiones de polvo metálico, por ejemplo Al, en un vehículo y aglutinante y se aplican mediante inmersión, brocha o rociado como cualquier pintura. Requieren un tratamiento térmico de curado para eliminar el solvente, generalmente entre 190-370 °C o incluso los hay que curan a temperatura ambiente, y generar una capa vítrea rellena de aluminio. Estos recubrimientos son muy versátiles y se están estudiando en las últimas décadas en numerosas aplicaciones contra corrosión, tanto a baja temperatura como a alta temperatura. Una de estas aplicaciones a baja temperatura es como alternativa a los recubrimientos de cadmio<sup>9</sup>. Están disponibles en el mercado y son muy económicos.

#### 1.2.1.1.4.1. Comportamiento químico del Al

Los conocimientos sobre el comportamiento químico del Al son importantes para la aplicación correcta del recubrimiento de Al. En este sentido tiene especial interés el comportamiento de los materiales recubiertos con Al bajo la acción de los medios en que se hallan.

El aluminio tiene muy buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en medios acuosos<sup>27</sup>. Es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire. El aluminio se recubre al aire libre por reacción con el oxígeno o con el vapor de agua con una capa de óxido delgada, pero muy densa. La capa pasivadora originada por la exposición al aire tiene un espesor de 20 y 100 Å<sup>28</sup>. En muchos medios oxidantes, si se daña la capa pasiva vuelve a regenerarse rápidamente<sup>29</sup>. El óxido de esta capa pasiva tiene un volumen molecular de 1,5 veces mayor que la capa de aluminio, con lo que trabaja a compresión<sup>30</sup>. Por este motivo puede soportar cierta deformación del sustrato sin romperse. Cualquier factor que mejore la adherencia e integridad de esta capa mejora la resistencia a la corrosión. Al contrario que las capas de óxido de muchos otros metales, la capa de óxido delgada, densa y aislante del aluminio es muy adherente y proporciona así una protección segura del metal bajo ella evitando que continúe la corrosión.

Godard sugiere que el producto inicial de la corrosión del aluminio en un ambiente acuoso es hidróxido de aluminio, el cual dará lugar a la formación de un óxido hidratado o una mezcla de óxidos. Como la formación de la capa protectora es un

proceso complejo y dependiente del medio Godard sugiere que la bayerita ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) es el constituyente mayoritario de la capa pasiva formada en medio acuoso<sup>31</sup>. Este óxido hidratado presenta una coloración blanquecina.

El comportamiento frente a la corrosión del aluminio es muy sensible a pequeñas cantidades de impurezas de metal, muchas de las cuales, a excepción del magnesio tienden a ser catódicas con relación al aluminio. La composición de la atmósfera ejerce una influencia decisiva sobre el comportamiento de la capa de óxido que protege el recubrimiento de aluminio y, por lo tanto, también sobre éste. La concentración, especialmente de dióxido de azufre, trióxido de azufre, polvo, hollín y sales, determina la agresividad de la atmósfera. Además el aluminio tiende a atacarse localmente en medios que contienen cloruros ( $\text{Cl}^-$ ).

En general, el aluminio resiste bien a la corrosión en los siguientes medios:  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ácido acético y muchos ácido orgánicos, ácidos grasos, ácido nítrico > 80 %, agua destilada, atmósfera no marina, azufre y atmósferas sulfurosas y gases refrigerantes sulfurados. Por el contrario, la resistencia a la corrosión del aluminio es baja en: ácidos fuertes (tales como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HF}$ ), álcalis, mercurio y sus sales, agua de mar, agua con iones de metales pesados, disolventes clorados y alcoholes a temperaturas elevadas.

La corrosión por picadura representa la forma más común de corrosión del aluminio, particularmente en soluciones que contienen cloruros. Ello ocurre bajo condiciones en las que la capa pasiva no es completamente protectora. Las picaduras son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito. La corrosión por picaduras es aquella en la que la eliminación electrolítica del metal se realiza sólo en pequeños entornos superficiales, originando la picadura. Es un tipo de corrosión en el cual aparecen hondonadas, en forma de cráter, que perforan la superficie. Fuera de las picaduras no tiene lugar prácticamente ningún desgaste superficial. Frecuentemente en condiciones neutras, cuando la capa pasiva es estable, se ha propuesto que la capa de óxido se repasiva continuamente pero la presencia de iones agresivos dificulta esta repasivación.



#### 1.2.1.1.5. Recubrimientos base Ni

Las aleaciones zinc-níquel, zinc-cobalto y zinc-estaño se depositan a partir de baños electrolíticos ácidos o alcalinos o técnicas de “*electroless*” y se presentan como alternativas al cadmio que están siendo seriamente evaluadas<sup>32</sup>. Los recubrimientos de Ni electrolítico se caracterizan por su relativamente buena resistencia a la corrosión, especialmente en ambientes alcalinos, pero se ensucian fácilmente en atmósferas que contienen sulfuros. En ambientes marinos no proporciona resultados tan buenos como los del cadmio. Al contrario que el titanio y aluminio, que proporcionan protección de ánodo de sacrificio, éste forma una barrera física entre el sustrato y el ambiente haciéndole protector frente a la corrosión<sup>33</sup>. Como inconvenientes, requieren una capa lubricante, presentan un problema potencial por la posible fragilización por hidrógeno de ciertos aceros de alta resistencia durante el proceso de deposición y además el proceso es muy complejo porque la composición de la aleación resultante depende mucho de la química de la solución de partida y de la densidad de corriente.

Otras investigaciones han desarrollado una aleación de níquel con titanio como posible alternativa al cadmio<sup>34</sup>. Dependiendo del contenido de titanio el recubrimiento puede ser anódico o catódico respecto del acero. En un ensayo de inmersión que consistía en sumergir el recubrimiento durante un minuto en una solución de ácido nítrico 25 %, el recubrimiento de Ni-6Ti perdió aproximadamente un orden de magnitud de peso más que el de níquel electrolítico y casi dos órdenes de magnitud menos que el cadmiado electrolítico.

El níquel “*electroless*” también proporciona una barrera con el medioambiente y se suele emplear como recubrimientos de anclaje de PVC y CVD, como nitruros de cromo y titanio, para incrementar su resistencia a la corrosión<sup>35</sup>. Además se han estudiado recubrimientos de Ni “*electroless*” con contenidos de P<sup>36</sup> y también de B<sup>37</sup>.

#### 1.2.1.1.6. Alternativas base Sn

Los recubrimientos de estaño tienen una temperatura de servicio máxima inferior a los de cadmio<sup>36</sup>. Su resistencia a la corrosión es menor que la de los recubrimientos de cadmiado electrolítico. Su capacidad protectora no se debe a la protección de ánodo de sacrificio sino al efecto barrera<sup>38</sup>. Se han investigado numerosos recubrimientos de

aleaciones de estaño como alternativa al cadmiado: aleaciones de Sn-Co, Sn-In, Sn-Pb, Sn-Ni, Sn-Zn. La alternativa más común es la aleación de Sn-Zn, que en cantidades correctas de Zn, proporciona protección de ánodo de sacrificio a sustratos ferrosos. Tabla 7 contiene resultados que muestran como estos recubrimientos se comportan de forma similar al los recubrimientos de cadmio, excepto para la compatibilidad galvánica con materiales aeroespaciales.

#### 1.2.1.2. Tratamientos superficiales de los recubrimientos protectores

Los recubrimientos pueden ser sometidos a diferentes tratamientos con el fin de mejorar alguna de sus propiedades, como por ejemplo su resistencia a la corrosión. Entre los diferentes tratamientos superficiales se encuentran dos tipos que se van a emplear en esta trabajo de experimentación, uno mecánico mediante proyección con perlas de vidrio (comúnmente llamado en inglés “*glass bead peening*”<sup>3</sup>) y otro químico mediante la aplicación de sellantes.

##### 1.2.1.2.1. Tratamientos mecánicos superficiales

El “*shot peening*” es una tecnología especial de tratamiento de superficie del campo de granallado. El uso más extendido de este proceso es para incrementar la resistencia a la fatiga de los componentes sometidos a fuerte tensión mediante la incorporación de tensiones de de compresión en la superficie metálica, aunque tiene otras aplicaciones como conformación de metales y aumento de la resistencia a la corrosión que es la aplicación que interesa en este trabajo.

El “*shot peening*” es un tratamiento de superficie que se aplica a temperatura ambiente por bombardeo de la superficie con bolas del tamaño de pocos milímetros. Cada bola que impacta el material actúa ejerciendo una presión en la superficie. Debajo de la superficie, el material intenta restaurar la capa deformada a su estado original, lo que crea una tensión residual de compresión de fuerte amplitud. Otra aplicación que tiene el “*shot peening*” es la de densificar los recubrimientos o lo que es lo mismo reducir su porosidad y por tanto incrementar así su resistencia a la corrosión, por lo que se aplica directamente sobre el recubrimiento no sobre el sustrato. Esta

variante del “*shot peening*” se conoce como “*glass bead peening*” o lo que es lo mismo proyección con perla de vidrio.

La efectividad y calidad del “*shot peening*” dependen del eficiente control de cada una de las variables del proceso:

**[1] Tamaño de la granalla:** el factor incide en la energía cinética adquirida, que se transformará en energía de deformación (elástica y plástica) en el instante del impacto. Mientras la velocidad y el tiempo de exposición se mantengan constantes, todo incremento del tamaño de la partícula implica un incremento en la intensidad del proceso y una menor densidad de impactos. Siempre se selecciona el menor tamaño de partícula esférica que produzca la intensidad deseada, logrando de esa forma la mayor rapidez del proceso y la mejor cobertura o densidad de impactos en la superficie.

**[2] Dureza de la partícula:** siempre que la dureza de la partícula sea mayor que la superficie, ésta no influye en la intensidad del proceso. Sin embargo, se debe seleccionar una partícula cuya dureza sea sólo algo superior, debido a que si es extremadamente dura será frágil y tendrá un porcentaje de roturas alto.

**[3] Velocidad de la partícula:** desde el punto de vista energético, al aumentar la velocidad de la partícula, aumenta su energía cinética y por lo tanto aumentará con ella la intensidad del “*shot peening*”.

**[4] Ángulo y distancia de proyección:** es el ángulo formado entre la superficie y la dirección del flujo de partículas (90° en la vertical y disminuye hacia ambos lados). Al reducirse el ángulo de proyección disminuye la intensidad del “*shot peening*”. En aquellos casos en los cuales el ángulo (por necesidades prácticas) debe ser inferior a los 90°, para mantener un valor de intensidad deseado debe incrementarse el tamaño de la partícula y/o la velocidad. En cuanto a la distancia, la intensidad disminuye con el aumento de la misma, debiendo fijarse un valor que se mantendrá durante el proceso.

En este trabajo de investigación se estudian dos casos prácticos de degradación de los materiales y su protección frente a la corrosión mediante recubrimientos protectores. El primero de ellos tiene lugar a temperatura ambiente y el segundo caso aborda el problema de la corrosión a alta temperatura de los materiales empleados en las turbinas de aprovechamiento energético.

### 1.2.1.2.2. Sellantes

Los sellantes son películas delgadas de diversa composición química en función de la aplicación que se pintan sobre las superficies, en este caso de los recubrimientos. Tienen diferentes funciones: la primera actuar como barrera física con el entorno, la segunda aportar acabados superficiales requeridos, como por ejemplo una determinada rugosidad, y la tercera, y la que se busca en este trabajo, la de sellar poros por los que el ambiente corrosivo puede acceder hasta el sustrato.

## 1.3. CORROSIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

Un gran número de procesos industriales operan con ambientes muy agresivos caracterizados por sus altas temperaturas de proceso, altos gradientes de temperatura, altas presiones, fuertes cargas mecánicas sobre los componentes, y la presencia de atmósferas oxidantes y corrosivas, así como partículas que producen erosión o daños sobre la superficie de los componentes<sup>39</sup>.

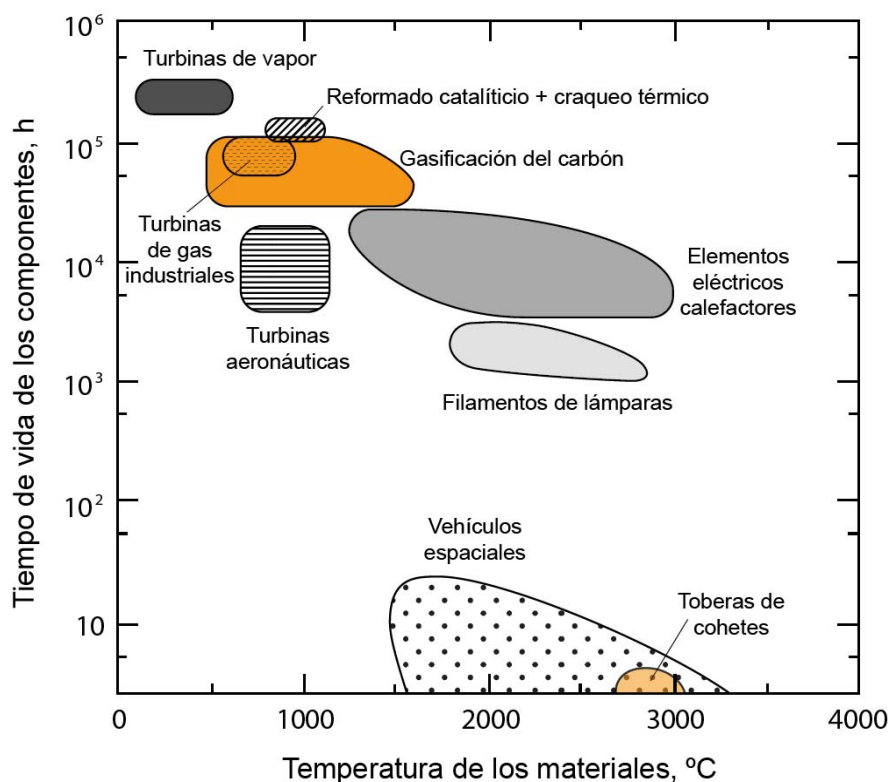


Figura 2. Condiciones de trabajo y vida de los componentes de algunos procesos industriales.

Unos cuantos ejemplos representativos se muestran en la figura 2. Entre estos ejemplos se encuentran las turbinas de los motores aeronáuticos, turbinas de vapor de generación de energía, turbinas de gas industriales, equipos de refinado de petróleo, de conversión del carbón y de generación de energía nuclear. La generación de grandes cantidades de calor y los componentes fabricados con materiales de alta temperatura son la base de estos procesos. Por ejemplo, la temperatura del gas en las nuevas motores de turbinas pueden exceder 1650 °C en la zona de turbina, alcanzándose temperaturas de 1200° C en los componentes refrigerados. En los gasificadores de carbón, el carbón reacciona con el vapor a altas temperaturas para convertirse en gas, el cual se transporta por tuberías para llegar directamente a las plantas de procesado. Las temperaturas del proceso pueden ser de hasta 1650 °C mientras que los componentes de los equipos alcanzan temperaturas de 1090 °C. En el refinado del petróleo así como en la generación de energía nuclear las temperaturas de proceso son también elevadas.

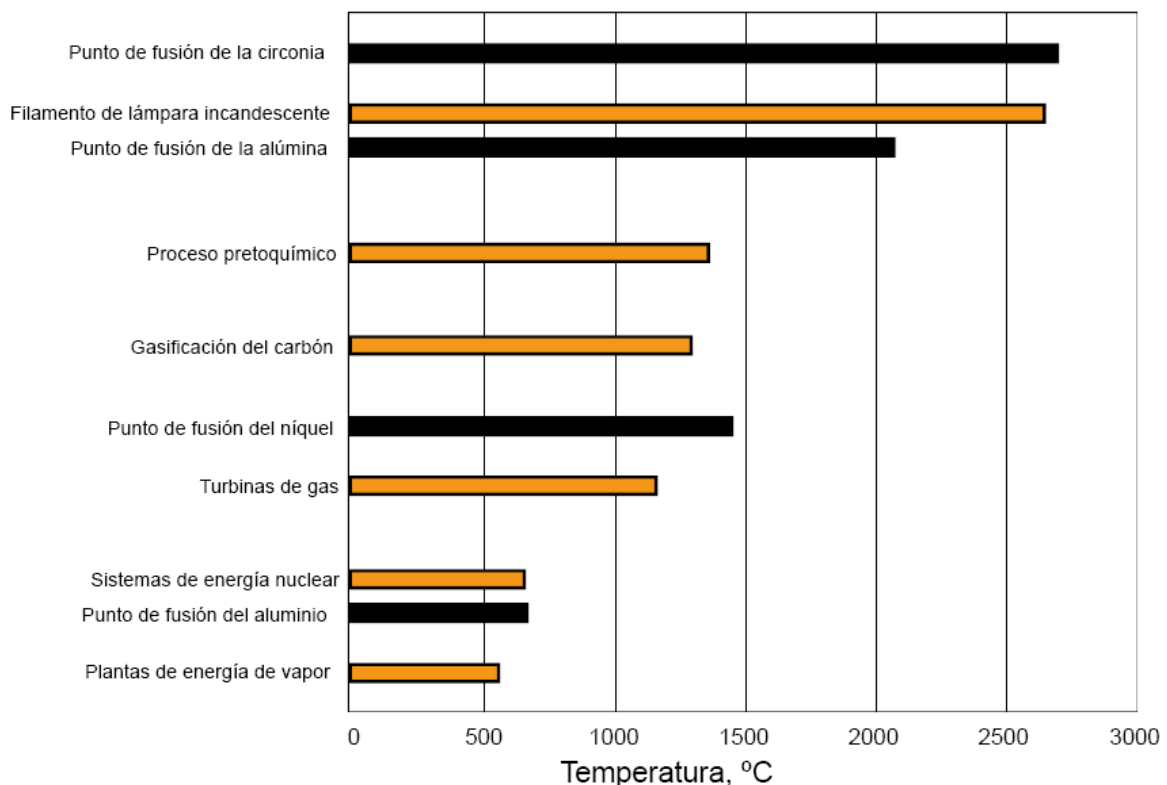


Figura 3. Temperaturas típicas de algunos procesos industriales

Todos estos procesos requieren que sus materiales de construcción tengan la capacidad de trabajar a altas temperaturas bajo cargas cumpliendo conjugando su función y los requisitos de durabilidad. Durante la operación, los materiales estructurales de los componentes, debido a las fuertes condiciones de trabajo, se degradan por los fenómenos de oxidación, corrosión y cargas erosivas, además de sufrir daños por fatiga y fluencia. En la figura 3 se pueden ver las temperaturas de procesos típicas comparadas con el punto de fusión de algunos materiales estructurales básicos.

En la figura 4, se puede observar los rangos de aplicación de unos pocos materiales base para procesos de alta temperatura en función de su temperatura de trabajo. También en la figura 4 se observa como aquellos estos materiales que ofrecen buena resistencia mecánica, como tensión, fluencia, resistencia a fatiga, no son compatibles con una óptima protección contra ambientes agresivos. Esto condujo a la solución de emplear recubrimientos protectores sobre materiales con alta resistencia mecánica.

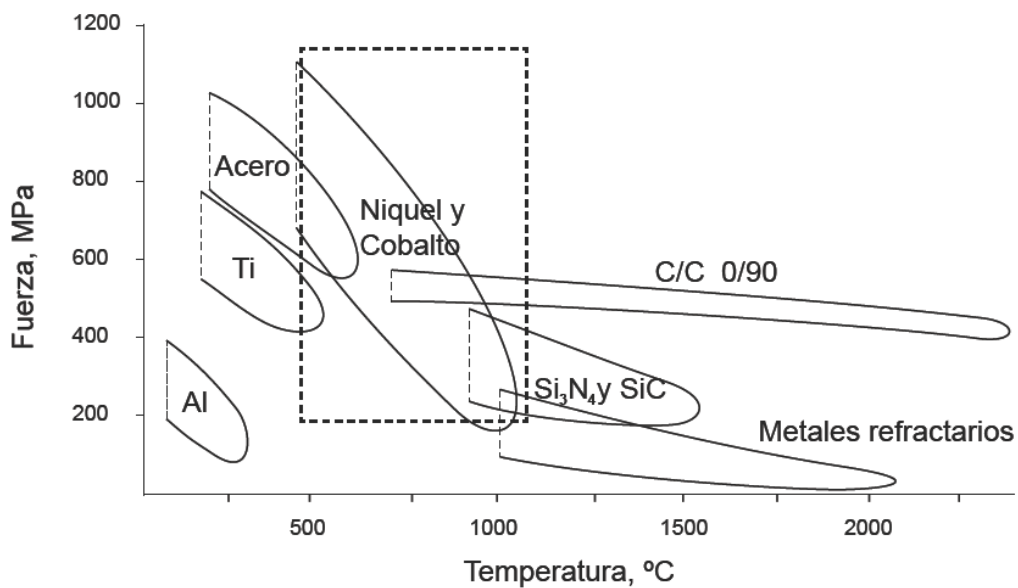


Figura 4. Rangos de aplicación de unos pocos materiales base para procesos de alta temperatura en función de su temperatura de trabajo.

### 1.3.1. Corrosión a elevadas temperaturas en turbinas energéticas.

Este trabajo de investigación se va a centrar en el caso de la corrosión a alta temperatura de las turbinas de aprovechamiento energético. Existen varios tipos de turbinas:

**[1]** Turbinas para la generación de energía: son turbinas industriales de grandes dimensiones que se emplean para la generación de potencia. Las hay de dos clases:

[a] Turbinas de gas (figura 5a), que trabajan a temperaturas en torno a los 1.150 °C, y que emplean combustible, y

[b] Turbinas de vapor (figura 5b), que actualmente trabajan con temperaturas no superiores a los 550 °C, y que emplean vapor de agua.

**[2]** Turbinas de motores de propulsión marina.

**[3]** Turbinas aeronáuticas (figura 5c), que forman parte de los turborreactores. Los gases de combustión de estas turbinas pueden alcanzar 1.400 °C.

Dos casos de corrosión a alta temperatura se van a estudiar en esta Tesis Doctoral: el primero, turbinas de vapor de generación de energía que en la actualidad trabajan a 550 °C, pero que en un futuro operarán a 600 °C - 650 °C por restricciones medioambientales y para aumentar su eficiencia. Y el segundo, turbinas de gas de generación de energía y las turbinas aeronáuticas que operan comprendidas entre 900 °C y 1400 °C y que además sus componentes están sometidos a múltiples arranques y paradas sufriendo choques térmicos con relativa frecuencia.

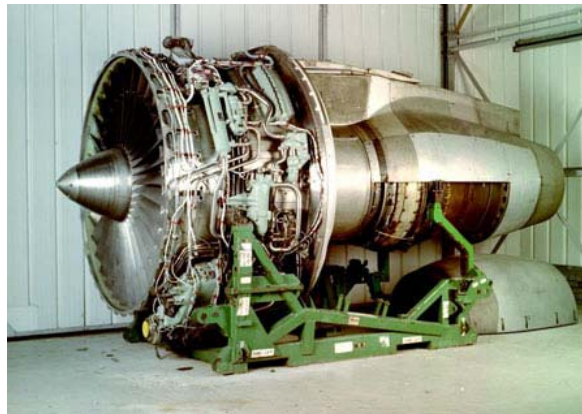


Figura 5. [a] turbina de generación de energía de gas, [b] turbina de generación de energía de vapor y [c] turbina aeronáutica.



### 1.3.1.1. Turbinas de vapor de generación de energía eléctrica

A las futuras centrales de producción de energía, se les exigirá mayores eficiencias, siempre dentro de un marco compatible con requerimientos medioambientales, tecnológicos y a un coste admisible. Las plantas de producción de energía por turbinas de vapor subcríticas que emplean carbón como combustible, alcanzan en la actualidad, como mucho, un 39 % de eficiencia, mientras que las supercríticas pueden alcanzar 43 %<sup>1</sup>. En la actualidad, las plantas de generación energía eléctrica por vapor operan a una temperatura de 550 °C. Las mejoras en el rendimiento en las plantas de última generación por combustión de carbón sólo se pueden obtener aumentando las condiciones de operación de la planta (temperatura, presión), lo cual trae consigo problemas asociados con la resistencia a la fluencia y a la corrosión por vapor de los materiales empleados actualmente. Para solucionar dichos problemas, desde el punto de vista de la selección y diseño de nuevos materiales, se siguen dos posibles vías:

[a] desarrollo de materiales con alta conductividad térmica, y propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión óptimas;

[b] desarrollo de materiales con alta resistencia mecánica y conductividad térmica y la aplicación de recubrimientos protectores sobre estos materiales.

Hasta la fecha, se utilizan aceros ferríticos que presentan una gran resistencia mecánica (a la fluencia en caliente) y resistencia a la oxidación, con una temperatura de operación de 550 °C. Como se muestra en la figura 6 la temperatura de operación puede incrementarse empleando aceros con mayor resistencia a la fluencia y pasando a aleaciones base Ni que son mucho más costosas. Por ejemplo, se podrá aumentar la eficiencia, de una planta fabricada con X20 y que opera a 540 °C, de 43 a 45-46 % a 640 °C empleando para ello aceros de alta resistencia como el NF12. Sin embargo, estos aceros no resisten la oxidación a estas temperaturas y el empleo de recubrimientos protectores contribuirá significativamente al desarrollo de plantas de vapor supercríticas con mayores eficiencias y en consecuencia con una reducción importante de CO<sup>40</sup>.

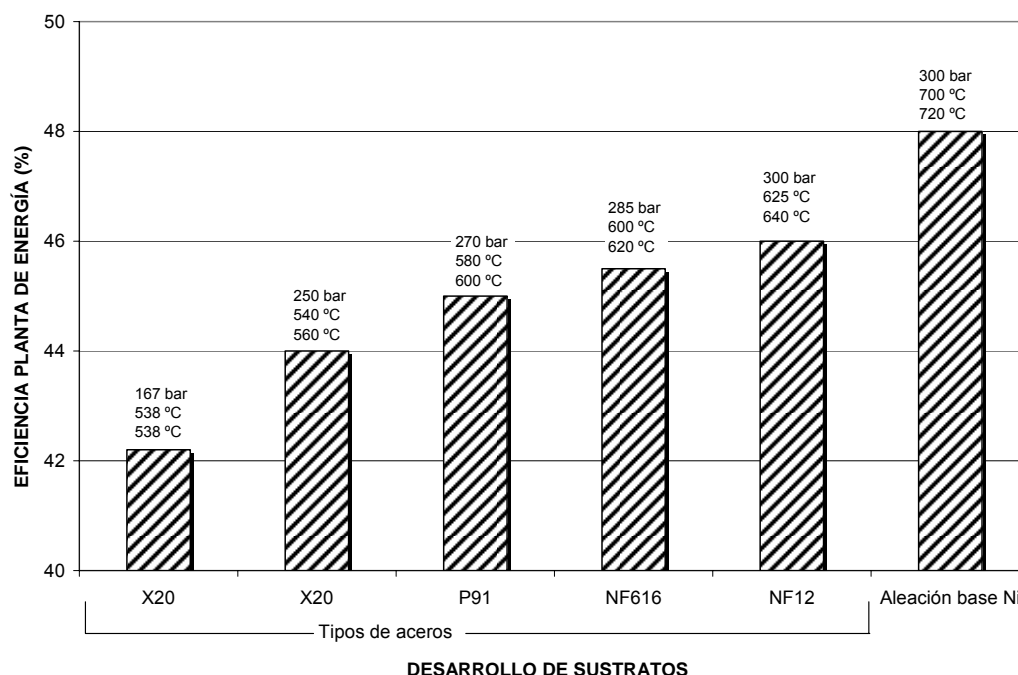


Figura 6. Eficiencia de plantas que emplean carbón como combustibles en función de la temperatura y de los materiales correspondientes<sup>41</sup>.

Trabajos previos han demostrado que resulta muy difícil, sino imposible, desarrollar un material estable tanto mecánicamente como químicamente en atmósfera corrosiva a 650 °C, cuyo costo sea rentable<sup>41</sup>. Por esta razón, se va a estudiar la viabilidad del uso de recubrimientos sobre materiales con resistencia a la fluencia en caliente.

### 1.3.1.2. Turbinas aeronáuticas y turbinas de gas de generación de energía

Las turbinas de gas para generación eléctrica o propulsión aeronáutica constan esencialmente de un compresor en el que el aire es llevado a altas presiones y una zona de alta temperatura en la que ocurre una combustión que al provocar expansión provoca movimiento. En las primeras, que son de gran tamaño, se emplea dicho movimiento para la generación de energía eléctrica mientras que en las segundas, de menor tamaño, se emplean para propulsión.

Desde el empleo de aceros inoxidables para los álabes de los primeros motores de turbina de gas, se han desarrollado muchos materiales aleados, tanto en lo que concierne a la composición como al procesado<sup>42</sup>. Hoy en día los componentes de las zonas que operan a elevadas temperaturas están hechos de superaleaciones, que esencialmente son materiales a base de cobalto o níquel, desarrollados para soportar las altas temperaturas en condiciones en que además las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una alta estabilidad superficial. La figura 7 muestra como las composiciones de las aleaciones base Ni han variado desde 1965 y claramente se aprecia que el contenido en cromo se ha reducido drásticamente desde aproximadamente el 15 % en peso a 3 % en peso y que el contenido en aluminio se ha incrementado aproximadamente hasta un 5% en peso. Un dato importante que se observa es el aumento en el contenido de elementos refractarios, tal que durante el período de 30 años comprendido entre 1965 y 1995, las adiciones de tántalo, renio, wolframio y molibdeno han aumentado de 8 a 20 % en peso<sup>43</sup>.

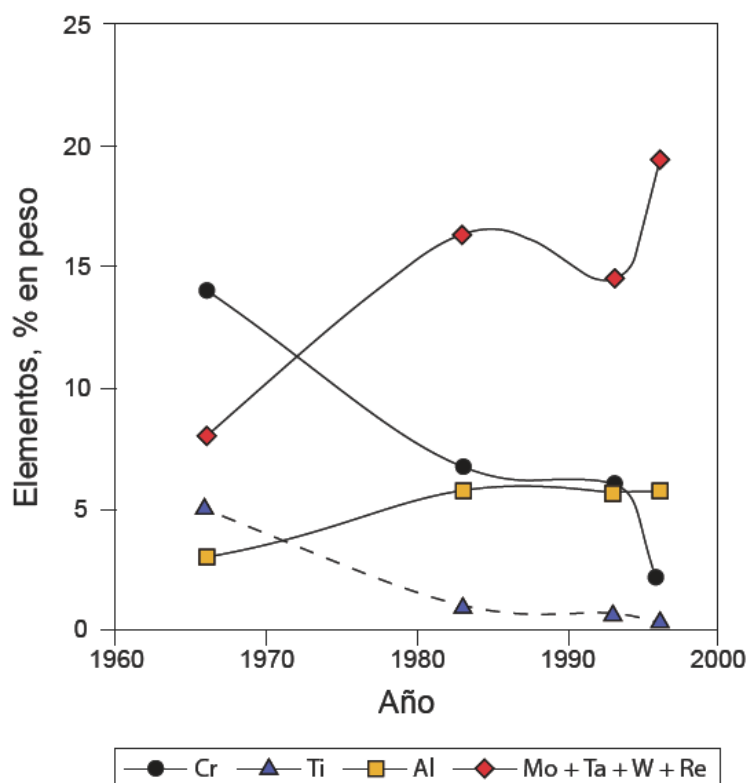


Figura 7. Variaciones en adiciones de elementos a aleaciones base Ni respecto el año de introducción.

Las razones que han llevado a estos cambios en la composición de estos materiales son dos, aumentar su resistencia mecánica a la vez que obtener una óptima

protección a temperaturas más altas, hasta 1.100 °C. Sin embargo, el bajo contenido en cromo y aluminio de estas aleaciones hizo evidente que las composiciones que aumentaban la resistencia mecánica de estos materiales y aquellas que ofrecían una óptima protección contra ambientes agresivos no eran compatibles. En consecuencia, deben protegerse los componentes de las turbinas de gas y aeronáuticas con recubrimientos protectores contra la corrosión por sales fundidas o la oxidación<sup>44,45</sup>.

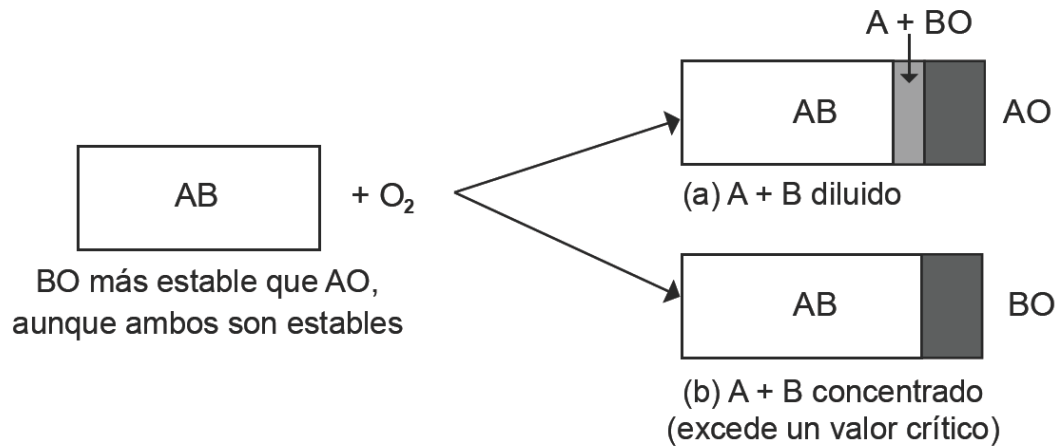
### 1.3.2. Mecanismos de corrosión a temperaturas elevadas

Con el fin de entender el desarrollo de la corrosión de las capas protectoras, es necesario apreciar los procesos por los cuales la oxidación y la corrosión ocurren así como sus mecanismos y su dependencia con el ambiente y la temperatura. En función de la temperatura pueden ocurrir tres procesos de degradación acelerada pudiendo definirlos de acuerdo a un aumento en la temperatura como: oxidación, corrosión en caliente tipo II y corrosión en caliente tipo I<sup>46</sup>.

**[1] La oxidación** tiene lugar en la gran mayoría de los materiales metálicos de forma que, en presencia de oxígeno y a temperaturas elevadas, forman óxidos más o menos estables, dependiendo de los elementos presentes y que pueden ser densos y protectores o porosos<sup>47,48</sup>. En las aleaciones, los componentes metálicos formadores de óxidos más comunes son Ni, Co, Fe, Cr, Al, Si, B, Ti, etc. Consideramos A y B elementos que reaccionan ambos con el oxígeno de manera que el óxido BO es más estable que el óxido AO. El que un óxido sea el más estable (BO) depende de la presión de disociación del óxido, siendo la más baja para el caso de Al y Cr (B) en comparación con los elementos típicos del material base como Fe, Co y Ni (A) que forman óxidos menos estables (AO).

La concentración de B marca la morfología de los óxidos dándose dos situaciones posibles. El caso (a) de la figura 8 en los que los elementos tipo B se encuentran en las aleaciones en concentraciones menores que un cierto valor crítico, se formará un óxido AO no protector en la superficie. Debajo de esta capa de óxido AO, en la interfase del óxido AO-aleación AB, la actividad del oxígeno es lo suficientemente alta como para oxidar B a BO que precipitará internamente. En el caso (b), los elementos tipo B superan el mencionado valor crítico que se requiere para formar una capa de

óxido BO continua y protectora. La formación de BO impide que se forme el óxido menos estable AO. Este último caso es el modelo básico que se sigue para la creación de aleaciones y recubrimientos protectores resistentes a la oxidación.

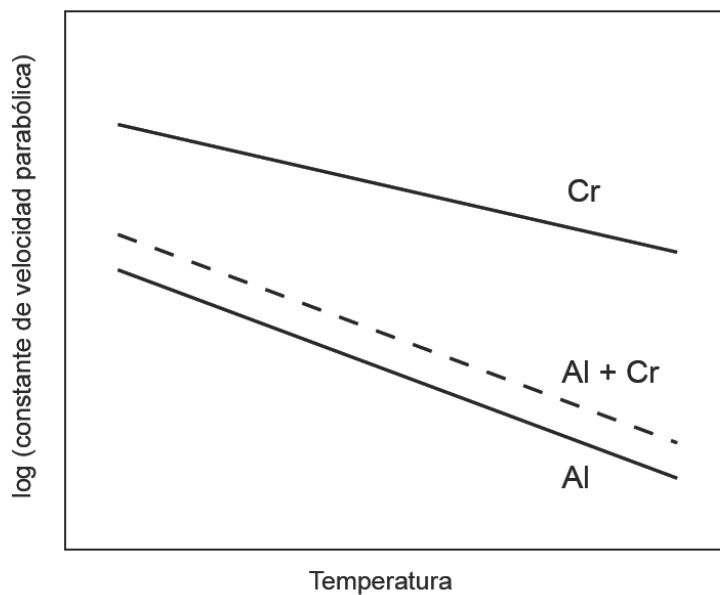


**Figura 8.** Esquema de los perfiles de concentración de elementos en una superaleación. A es un elemento formador de óxido no protector y B de óxido protector. En figura 8a la concentración de B no es suficiente para formar una capa protectora mientras que en figura 8b sí.

En el caso de las aleaciones de Ni-Cr que contienen más de 10 % atómico en Cr, se forma una capa protectora (BO) de cromia ( $Cr_2O_3$ ). Para las aleaciones base Co se requiere un nivel de Cr más alto (aproximadamente del 25 % atómico) porque el Cr difunde más despacio en Co y por tanto no puede formar una capa de cromia continua en concentraciones inferiores<sup>49</sup>.

Sin embargo, si BO se desprende, llegará un momento en que la concentración de B en la intercara caerá por debajo del valor crítico y el óxido AO comenzará a formarse a una velocidad más alta, característica de este tipo de óxido. El tiempo requerido para que ocurra la transición entre la formación de BO y AO depende de varios factores como la temperatura, la difusividad de los distintos elementos en la aleación o la concentración inicial de B en la aleación. La transición se verá acelerada por cualquier factor que reduzca al carácter protector de BO, por ejemplo el óxido de cromo puede oxidarse en temperaturas mayores a aproximadamente 950 °C a un compuesto de  $CrO_3$  volátil a partir de  $Cr_2O_3$ . A causa de esto, a esta temperatura y superiores, se prefiere el empleo de adiciones de aluminio para la resistencia de oxidación para componentes claves como aquellos usados en turbinas de aprovechamiento

energético. Hay una ventaja añadida, como se muestra en la figura 9, porque a una misma temperatura, la velocidad de formación de óxido de aluminio es menor que para el óxido de cromo. Los niveles de adición de Al a la aleación de Ni para la formación de la capa de alúmina protectora (BO) son similares que para la formación de cromia (aproximadamente 10 % atómico). La formación de alúmina con contenidos menores de Al se puede inducir con adiciones mixtas de Cr+Al (figura 9) ya que los capadores de oxígeno del Cr permiten a la alúmina formarse en actividades o contenidos inferiores de aluminio.



**Figura 9. Velocidad de difusión del Al, Cr y Al+Cr respecto a la temperatura**

En la figura 10 se compara la ganancia de peso por unidad de superficie con el modo de operación de los componentes.

Como puede observarse en condiciones isotermas de trabajo la curva de oxidación de las aleaciones es de tipo parabólico y sin embargo la tasa de oxidación bajo condiciones cíclicas es parecida pero el descenso de peso es mucho más rápido debido a los choques térmicos que dan lugar a un consumo más rápido del elemento tipo B y su desprendimiento de la superficie.

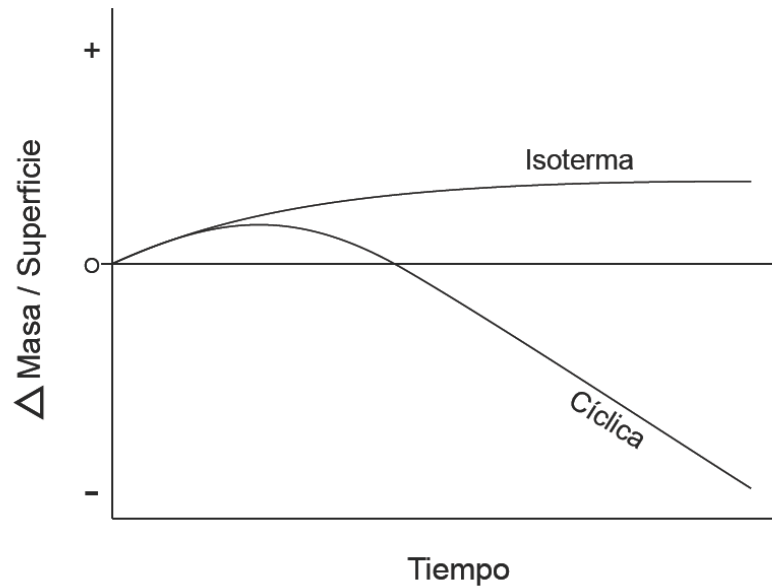


Figura 10. Curva gravimétrica en función del modo de operación de los componentes en servicio, por oxidación isotérmica y cíclica.

Los contenidos de Al y Cr antes mencionados son para el caso de oxidación isoterma. Sin embargo, cuando las condiciones térmicas cíclicas prevalecen, como es el caso de las turbinas aeronáuticas, la capa de óxido puede desprenderse de la superficie del sustrato debido a los choques térmicos<sup>50</sup>. Estos materiales son sometidos a ciclos térmicos que generan tensiones producidas por el desajuste de los coeficientes de expansión térmica entre los óxidos y las aleaciones. La resistencia de oxidación en tales condiciones puede mejorarse notablemente por la adición de los elementos llamados “reactivos” (Y, Hf, Ce) a las aleaciones base y a los recubrimientos. Una búsqueda exhaustiva para explicar este efecto finalmente ha mostrado que el itrio y los metales de tierras raras se segregan en las fronteras de grano con las capas de alúmina originando una reducción de las velocidades de transporte del Al y O a través del óxido y como consecuencia una reducción de la velocidad de oxidación<sup>51</sup>. Además, los elementos reactivos se combinan con las impurezas de azufre y fósforo de los materiales metálicos y recubrimientos con el resultado de que estas impurezas no pueden difundir a la superficie y contaminar el interfaz del óxido metálico. Esto da lugar a una adherencia del óxido sumamente buena y categóricamente explica porqué pequeñas adiciones de itrio o cerio (< 0.8 %) confieren al material base ya al recubrimiento enormes mejoras en la resistencia a la oxidación.

Del análisis anterior, se deduce que se requieren recubrimientos ricos en aluminio o cromo, preferiblemente aluminio, para la resistencia a la oxidación y corrosión en turbinas de aprovechamiento energético (turbinas de generación de energía de vapor y de gas, y aeronáuticas). Es conocido que el aluminio es el elemento más eficiente en lo referente a la resistencia a la oxidación, la cual además generalmente aumenta con su concentración<sup>52</sup>.

En los procesos industriales, los materiales no solo son expuestos a atmósferas oxidantes, sino también a ambientes corrosivos en forma de gases como  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , sales como sulfatos, cloruros, y por último a partículas sólidas en la forma de arena o cenizas. Algunos de estos contaminantes son los productos gaseosos de los procesos industriales, mientras que otros son extrínsecos al proceso industrial. Estos contaminantes producen corrosión y erosión en los equipos. Los procesos de erosión, que llevan asociados la pérdida de material, pueden acelerar los procesos de corrosión eliminando los óxidos protectores.

La corrosión de materiales, incluyendo las superaleaciones base Ni y Co, inducida por sales fundidas en una atmósfera oxidante a elevadas temperaturas es conocida como “corrosión en caliente” para distinguirla de la forma tradicional de corrosión a baja temperatura. Es el resultado de la oxidación acelerada a temperaturas comprendidas generalmente entre 700 °C y 925 °C cuando los metales y aleaciones son cubiertos por películas de sales contaminantes. Este tipo de corrosión se ha observado en gasificadores de carbón, equipamiento de procesos de petroquímica, sistemas de expulsión de gases de los motores de combustión interna, calderas, turbinas de gas y aeronáuticas, y particularmente en aplicaciones marinas e industriales.

El esquema de la figura 11 representa los rangos de los dos tipos de corrosión en caliente en términos de pérdida de material como una función de la temperatura superponiéndose por encima de la velocidad de oxidación tradicional en ausencia de corrosión. En ambos tipos de corrosión en caliente, las sales fundidas eliminan la capa de óxido protector que se forma en las superaleaciones y los recubrimientos. Una vez la capa protectora es eliminada o inefectiva, el sustrato o recubrimientos se vuelve vulnerable a la oxidación interna o sulfuración. Hay generalmente dos etapas en la corrosión en caliente: La primera etapa es conocida como etapa de iniciación y consiste en el resquebrajamiento de la capa de óxido protector. La segunda etapa se llama etapa de propagación, en la cual las sales tienen acceso al material, ahora no protegido, y la corrosión continua con grandes velocidades.



[2] El tipo II de corrosión en caliente tiene lugar en un rango de temperaturas comprendidas entre 600-850 °C e implica la formación de sulfatos con el metal base (el níquel o el cobalto) que requieren una cierta presión parcial de trióxido de azufre para su estabilización<sup>53</sup>. Estos sulfatos reaccionan con los sulfatos de metal base para formar compuestos de punto de fusión bajos que previenen la formación de la capa de óxido protectora y resultando en la formación de picaduras<sup>54</sup>. Suele ocurrir, sobre todo, en turbinas marinas en las que se emplean combustibles con altos contenidos de azufre y donde la ingestión de sales es elevada. Más tarde, Nicholls et al.<sup>55</sup> han demostrado que los materiales Ni-Cr-Al resisten a esta forma de corrosión con más eficacia.

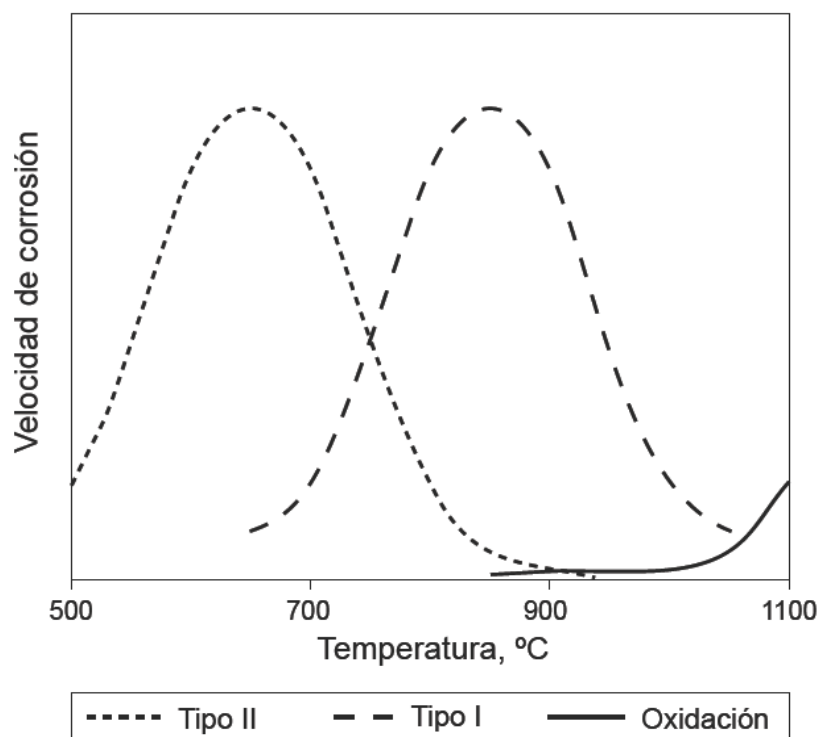


Figura 11. Curvas de velocidades de corrosión en caliente respecto a la temperatura.

[3] El tipo I de corrosión en caliente implica el transporte de azufre de un depósito de sal (generalmente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a través de un óxido preformado hasta el material metálico dando lugar a la formación de sulfuros más estables. Una vez que los formadores de sulfuros estables (p.e. Cr) han reaccionado totalmente con el azufre pueden entonces formarse sulfuros metálicos con el material base con consecuencias catastróficas como su fusión a temperaturas a las que tiene lugar el tipo I de corrosión

(750-950°C)<sup>56,57</sup>. Así, la formación de  $\text{NiS}_2$  (punto de fusión a 645 °C) y  $\text{Co}_x\text{S}_y$  (estado líquido a aproximadamente 840 °C) puede causar niveles de degradación bastante serios como para dañar al componente principal. Los materiales que mejor pueden resistir al tipo de corrosión son recubrimientos de  $\text{PtAl}_2$ -(Ni-Pt-Al) y recubrimientos de M-CrAlY que contengan hasta un 25 % de peso en Cr y 6 % de peso en Al<sup>58</sup>.

### 1.3.3. Recubrimientos protectores frente a la oxidación a alta temperatura: aluminuros

Son muchas las estructuras y los componentes (turbinas de gas y de vapor y sus componentes, incineradoras, intercambiadores de calor, etc.) que hoy en día operan a elevada temperatura, por lo que la mejora en el diseño tecnológico de las mismas así como el desarrollo de recubrimientos protectores que permitan el funcionamiento correcto a las temperaturas de trabajo, son las actuales tendencias en el estudio de la ingeniería de materiales. Además la elección del material correcto y en su caso, el tipo de capa protectora, permitirá un aumento en la temperatura de operación de estas estructuras, lo que lleva asociado un mayor rendimiento energético de las mismas. En principio el empleo de superaleaciones y materiales de alta resistencia aseguran la durabilidad de las estructuras que operan a temperaturas altas, pero cada vez es más usual materiales de menor coste protegido por películas que alarguen la vida útil del mismo. Durante la década de 1950, se hizo evidente que las composiciones que aumentaban la resistencia mecánica de estos materiales y aquellas que ofrecían una óptima protección contra el medio ambiente, no eran compatibles. Al aumentar la temperatura de operación, las aleaciones superaleaciones base Ni y Co que mantenían su integridad mecánica, se oxidaban excesivamente. Esto condujo a la idea de emplear recubrimientos protectores sobre materiales con alta resistencia mecánica y pobre estabilidad superficial.

El desarrollo de recubrimientos para empleo a temperaturas elevadas en los últimos treinta años no sólo ha permitido aumentar la durabilidad de los componentes, sino también reducir el consumo de materiales llamados estratégicos (como Cr) y además incrementar la temperatura de servicio de turbinas aeronáuticas y de gas y de las turbinas de vapor de generación de energía, aumentando a su vez la eficiencia de dichas turbinas.

Un recubrimiento de elevada resistencia química, puede ser definido como una capa superficial de un material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de éstos, y que puede evitar o inhibir la interacción directa entre la aleación y un ambiente potencialmente dañino. El daño causado por esta interacción puede traducirse en pérdida de sustrato por oxidación o por la pérdida de la resistencia mecánica del sustrato debido a la difusión de especies perjudiciales a la superaleación a altas temperaturas. Los recubrimientos empleados en aleaciones no suelen ser barreras inertes sino que más bien reaccionan con oxígeno del ambiente para formar capas de óxido densas y adherentes, que controlan la difusión de especies hacia el sustrato. Los recubrimientos deberán en consecuencia ser ricos en elementos tales como Al, Cr o Si que son capaces de formar este tipo de óxidos protectores. Esencialmente, los recubrimientos empleados en medios donde la corrosión es importante, pueden considerarse como reservas de estos elementos que, en la medida que hay desprendimientos causados por ciclos térmicos o daños mecánicos, pueden regenerar más capa de óxido protector. Así, dada la naturaleza del mecanismo de protección que ofrecen, la vida útil de los recubrimientos protectores depende de su habilidad para formar las capas de óxido protector y para retenerlas o reemplazarlas si así se requiere.

Para que un recubrimiento represente beneficios técnicos y económicos debe cumplir una serie de requisitos:

- [1]** Debe proporcionar un incremento de vida a la temperatura y en el ambiente de servicio siendo resistente a la oxidación y a la corrosión así como estable frente a la interdifusión sustrato-recubrimiento.
- [2]** El recubrimiento no debe afectar significativamente a las propiedades mecánicas del componente en lo que respecta a la resistencia a la fluencia, la fatiga y a los choques térmicos.
- [3]** El recubrimiento debe ser resistente al impacto durante la instalación y también en servicio.
- [4]** Los materiales y el proceso de aplicación del recubrimiento deben ser económicamente aceptables y no deben implicar una proporción significativa de elementos considerados como “estratégicos”

**[5]** El proceso de aplicación debe ser compatible con el tamaño y la geometría de los componentes.

**[6]** Es preferible que el recubrimiento se auto-recupere en caso de fallos locales, y también debe permitir reparaciones locales “in situ” incluyendo las áreas de uniones por soldaduras.

A lo largo de la evolución tecnológica, la naturaleza de los recubrimientos ha ido cambiando progresivamente, desde simples recubrimientos de aluminización, con la incorporación de elementos estabilizantes como el Si, Cr o Pt, pasando por los recubrimientos tipo “*overlay*” de aleaciones como MCrAlY, hasta las barreras térmicas de material cerámico (TBC) que se han desarrollando recientemente<sup>59,60</sup>. El tratamiento de las diferentes capas de protección lleva asociado el estudio tanto del comportamiento de las mismas frente a la oxidación como los mecanismos que tiene lugar en la corrosión en caliente.

#### 1.3.3.1. Clasificación de los recubrimientos y su evolución histórica

Hasta la fecha existe una gran variedad de recubrimientos cuyo objetivo se centra en preservar un material de la interacción con su medio ambiente. Los tipos de recubrimientos usados para la protección a altas temperaturas se pueden clasificar en tres categorías principales que son:

**[1]** Difusión.

**[2]** “*Overlay*” o sobrecapa.

**[3]** Barreras Térmicas (TBC).

##### 1.3.3.1.1. Difusión a elevada temperatura

Los recubrimientos por difusión se pueden formar cuando se produce la interdifusión entre el material del recubrimiento y el sustrato. Dichas capas se forman, debido a que se producen fenómenos de difusión, ya sea del material del recubrimiento hacia el

interior del sustrato o por la difusión desde el material base hacia el recubrimiento. Por lo tanto, la difusión hacia el interior se presenta cuando las actividades del material del recubrimiento son relativamente más altas con respecto a la actividad del sustrato.

Los recubrimientos por difusión más comunes se basan en la deposición de Al, Cr o Si, que a su vez reaccionan con elementos del sustrato dando lugar a la formación de fases intermetálicas. Estos recubrimientos son depositados, mediante el calentamiento de las piezas a tratar, las cuales se encuentran en contacto con el material del recubrimiento que puede estar en forma pulverulenta, o bien en una atmósfera constituida por un compuesto del material del recubrimiento. Los más empleados para turbinas son los aluminuros<sup>61</sup> y se depositan por “*pack cementation*”<sup>62,63,64</sup> o por CVD sobre superaleaciones de Ni y Co (en el caso de turbinas aeronáuticas) o también sobre aceros empleados a altas temperaturas (en el caso de turbinas de vapor de generación de energía eléctrica).

En el “*pack cementation*”<sup>65,66</sup>, se introducen los componentes a recubrir en una mezcla de polvos que comprende Al en polvo o en aleación, un activador que suele ser  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y un relleno inerte como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se calienta a temperaturas dentro del rango 700-1100 °C bajo atmósfera inerte. Así, se forman halogenuros de Al en fase gaseosa que al alcanzar la superficie del componente, se disocian depositando Al en su superficie. A estas temperaturas, el Al difunde con el sustrato formando una capa protectora de aluminuro.

La primera publicación que describe la aluminización en pack (“*pack cementation*”) es de 1911<sup>67</sup> y poco después, en 1914, esta práctica se generalizó en multitud de laboratorios<sup>68</sup>, en donde los metales se recubrían por inmersión en una mezcla de polvo de aluminio, cloruro amónico y grafito que se calentaba a 450 °C durante 2h. Más tarde se patentó un sistema en el que se empleaba alúmina como elemento inerte de relleno<sup>69</sup>.

En este caso se mezclaba con cloruro y aluminio en polvo para recubrir al metal. Pronto se generalizó el empleo de este sistema de protección a todas las industrias, por ejemplo en el recubrimiento de cintas y alambres de hierro que formaban parte de los elementos de calefacción y en el recubrimiento de los tubos de cobre que constituyen las plantas de generación de vapor. En 1915<sup>70</sup> Ruder amplió el uso de los procesos de aluminización y los extendió a los hornos de acero y a las pantallas de combustión de níquel. Este es el comienzo del desarrollo de las técnicas de

prevención contra la oxidación de los metales por formación de películas protectoras superficiales de alúmina. En 1923 Kelley<sup>71</sup> amplió el empleo del proceso en pack para realizar recubrimientos de cromo sobre aceros, siendo una de las primeras aplicaciones tecnológicas la de recubrir los contenedores de turbinas de gas. En 1942, Amselm Franz<sup>72</sup> realizó aluminizaciones sobre aceros de baja aleación empleados en hornos de combustión y en álabes del motor Jumo-004 de este mismo material para evitar la adición de pequeñas cantidades de Cr y Ni en los aceros de alta aleación. Después de la segunda guerra mundial se desarrollaron los procesos de cementación en pack para la aluminización de aleaciones base cobalto que se empleaban para la elaboración de las vainas de protección de las turbinas. La primera aluminización sobre álabes de turbina de aleaciones base Ni se llevó a cabo en 1952 por Allison y Curtis<sup>73</sup>.

Hasta 1970 la cementación en pack era el proceso que se empleaba de forma generalizada para realizar los recubrimientos de los álabes y vainas de las turbinas, a partir de este momento se comenzaron a desarrollar nuevas técnicas para realizar recubrimientos como la CVD<sup>74</sup>. El primer desarrollo comercial de la CVD fue para obtener recubrimientos de difusión en los años 50. Richard Watchtell y Richard Selig, ambos de “*Chromalloy Gas Turbine Corporation*”, fueron los primeros en comercializar este proceso a gran escala, cuando el mercado requería la mejora de la resistencia a la corrosión de los materiales de los motores aeronáuticos<sup>75</sup>.

El proceso de la CVD (“*Chemical Vapour Deposition*”)<sup>76</sup>, implica introducir directamente especies gaseosas de Al ( $\text{AlCl}_3$ ). Al igual que en el caso de la cementación, se descomponen en la superficie del elemento a recubrir a temperaturas por encima de 700°C. Este es el único proceso que permite la deposición de recubrimientos sobre superficies complejas o cavidades internas, como por ejemplo la superficie de los canales de enfriamiento de los álabes de turbina o interior de las tuberías del evaporador de las calderas de las centrales de generación de energía eléctrica.

Otras técnicas menos empleadas para producir aluminuros son la aplicación de “*slurries*”<sup>77,78</sup> o la inmersión en aluminio fundido o “*hot dipping*”. Los “*slurries*” de Al son suspensiones de partículas de Al en un medio líquido, normalmente agua, y un aglutinante inorgánico que se aplican mediante inmersión, rociado o brocha. Posteriormente debe aplicarse un tratamiento térmico de difusión para generar el aluminuro. El proceso “*hot dipping*” consiste en sumergir los componentes en Al

fundido resultando en la formación de un intermetálico. Whitney mediante un proceso de inmersión en caliente desarrolló el proceso de aluminización de los álabes de aleación base Ni mediante un chorreado<sup>79</sup> (*"slurryfusion"*). Más adelante, en 1957, Gibson<sup>80</sup> patentó el proceso de aluminización y cromatización mediante el uso de pinturas de aluminio con un posterior tratamiento térmico que confería al recubrimiento propiedades protectoras de resistencia frente a la oxidación. Ya en la década de los 70 se generalizó el empleo de la aluminización por chorreado para recubrir el interior de los tubos de las conducciones de calefacción, incluso se realizaron aluminizaciones en fase gas o empleando sistemas de vacío<sup>81,82</sup>. La aplicación de recubrimientos de cromo en componentes de las turbinas de gas aeronáuticas se comenzó a realizar en la década de los 60 en Europa. Después de comprobar el buen resultado de este tipo de recubrimientos se realizaron recubrimientos mixtos de cromatización seguidos de aluminización para aplicaciones aeronáuticas.

A partir de la década de los 70 el desarrollo de los recubrimientos de difusión incluye variantes en las que se añaden elementos que mejoran la calidad y el comportamiento de las capas protectoras como Cr<sup>83</sup>, Si<sup>84</sup> y Pt<sup>85</sup>. En los años 90 los recubrimientos de aluminización han sido reconocidos como base de unión para diferentes tipos de barreras térmicas<sup>86</sup>. Incluso en el ámbito comercial se han desarrollado recubrimientos más sofisticados (Al-Pt o MCrAlYs) sobre todo para la industria aeronáutica que justifica la inversión en la mejora de los recubrimientos protectores. Se estima que más del 80% de los recubrimientos que se realizan sobre elementos de aviación se realizan actualmente mediante procesos de cementación en *"pack"*, ya sea aluminización o cromatización.

De todos los recubrimientos empleados para servicio a altas temperaturas, los aluminuros son los más económicos y los de mayor sencillez en lo que a su procesamiento se refiere. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los aluminuros, tipificadas por la ductilidad y la resistencia a la fatiga térmica están limitadas a la inherente fragilidad de los aluminuros de níquel, hierro o cobalto, principales componentes de estos recubrimientos<sup>86</sup>.

La incorporación de pequeñas cantidades (> 0,5 %) de metales conocidos como "elementos reactivos" como ytrio, hafnio, renio, cerio, escandio, etc., en las capas de difusión de aluminio mejora la adherencia de la capa de óxido protector. El principal problema que presentan estos elementos está en la dificultad de depositarlos en

cantidades tan pequeñas de forma reproducible a nivel de producción y sin que se oxiden en el proceso de deposición<sup>87,88,89</sup>.

#### 1.3.3.1.2. Recubrimientos en capa o "*overlay coating*"

Este tipo de recubrimientos difiere de los anteriores en que el material del sustrato no interviene en su composición ya que no es necesaria una interdifusión entre el material del recubrimiento y el sustrato. Con un material pre-aleado con una composición adecuada sobre el sustrato se pueden lograr diferentes composiciones de recubrimientos y también de microestructuras. Puede haber un pequeño grado de interdifusión, aunque solamente a nivel de la intercara sustrato-recubrimiento para aumentar la adherencia, pero que no cambia de forma significativa ni la composición del recubrimiento ni la del sustrato<sup>90,91,92,93</sup>.

Generalmente, se les conoce como recubrimientos MCrAl o MCrAlY, en donde "M" puede corresponder a hierro, níquel, cobalto o una combinación de níquel y cobalto. Los contenidos de cromo suelen estar entre el 20 y el 40 %, los de aluminio entre el 5 y el 20 % y el de Y está en torno al 0,5 %, todos ellos en peso. Pueden, además, contener otros elementos en pequeñas cantidades, por ejemplo elementos reactivos, para mejorar su resistencia a la oxidación y a la corrosión<sup>94</sup>.

Estos tipos de recubrimientos tuvieron su origen directamente de los procesos de deposición con vapor<sup>55</sup>.

La compañía Pratt y Whitney<sup>95</sup> inició un programa al final de la década de los 60 para desarrollar recubrimientos con composiciones independientes y diferenciadas del sustrato, y con capacidad para cubrir las necesidades en las aplicaciones tecnológicas del momento. Las investigaciones sobre el efecto de elementos reactivos para favorecer la adherencia de los óxidos protectores permiten la ampliación del proceso a nuevas composiciones en los recubrimientos. En 1937 Griffiths y Pfeil<sup>96</sup> patentaron el empleo de elementos reactivos como cerio para favorecer la resistencia de las aleaciones a ciclos térmicos. En 1964 se desarrolló por primera vez la aleación Fe-25%Cr-4%Al-1%Y para aplicaciones en programas nucleares<sup>97</sup>, demostrándose la buena adherencia que presentaba la capa de alúmina en ensayos de oxidación cíclica. También se realizó un intento de recubrir superaleaciones base Ni con este tipo de material FeCrAlY mediante técnicas de deposición física en fase de vapor<sup>98</sup>,



observándose en este caso la falta de aplicabilidad a altas temperaturas por formarse una fase entre el Ni del substrato y el Al del recubrimiento para formar NiAl. Posteriormente se investigó el comportamiento de las aleaciones CoCrAlY<sup>99</sup> en los recubrimientos protectores dando buenos resultados frente a la oxidación y corrosión en caliente, pero teniendo problemas en el comportamiento mecánico ya que presentaba baja ductilidad. Para tratar de solventar este problema se adicionó Ni a la aleación para desarrollar un nuevo tipo de materiales<sup>100</sup>, NiCoCrAlY que presentaba buen comportamiento frente a la corrosión en caliente junto con una elevada ductilidad. Las investigaciones prosiguieron con la adición de nuevos elementos reactivos como Si, Hf, Ta, Ti, Zr, etc<sup>101</sup>, mejorando en cada caso la calidad de la aleación y ampliando el uso de la misma como protector de estructuras aeronáuticas.

Estos recubrimientos tipo “*overlay*” son aplicados, principalmente, por dos métodos: spray Plasma (“*plasma spray*”. PS) y deposición en fase vapor por haz de electrones (“*electron beam physical vapour deposition*”. EB-PVD).

La proyección por plasma consiste en calentar, gracias a un plasma, partículas del material a depositar hasta fundirlas (o semi-fundirlas) y proyectarlas a altas velocidades mediante un gas vector hacia la superficie a recubrir. Al chocar contra ésta, las partículas fundidas se “aplastan” y se compactan antes de volver a solidificarse. Si el proceso se lleva a cabo a presión reducida produce capas de porosidades mínimas y, también, se evita la oxidación de las partículas lo que podría generar recubrimientos de calidad inferior. Los materiales de partida pueden estar en forma de polvos o alambre.

El proceso EB-PVD implica la evaporación del material a depositar mediante un cañón de electrones. El vapor producido a partir del material fundido viaja en línea directa hasta la superficie a recubrir, sobre la cual se condensa. En muchos casos, la composición del material de partida es distinta de la del que se deposita, debido a las diferentes velocidades de evaporación de los distintos elementos que forman el material. El proceso se lleva a cabo bajo alto vacío para minimizar la oxidación y facilitar el transporte de las especies gaseosas hacia los componentes a recubrir. Los recubrimientos resultantes suelen tener una morfología columnar.

Hasta aproximadamente 1980, todos los recubrimientos MCrAlY se aplicaban por EB-PVD pero la proyección por plasma a presión reducida ha ido reemplazándola debido

a la mejor prestación de los recubrimientos obtenidos por esta técnica<sup>102</sup>, a su costo inferior y al desarrollo de estaciones automáticas controladas por ordenador.

Más recientemente también se utilizan otros métodos como la deposición física en fase de vapor (PVD), el “*sputtering*”<sup>103</sup> o la técnica de proyección por alta velocidad (“*High Velocity Oxygen Fuel, HVOF*”)<sup>104,105,106,107</sup>, que permite la obtención de recubrimientos de calidad parecida pero sin necesidad de emplear bajas presiones. En la proyección HVOF las partículas se calientan por un proceso de combustión de gases en una antorcha diseñada de forma tal que las velocidades de proyección son hipersónicas.

Los recubrimientos MCrAlYs son superiores a los aluminuros incluyendo los modificados, aunque también tienen un costo significativamente mayor.

#### 1.3.3.1.3. Barreras térmicas (TBCs)

Los recubrimientos de barreras térmicas (“*Thermal Barrier Coatings*”, TBC) se usan desde los años 70 y tienen su principal aplicación como protección frente a elevadas temperaturas de trabajo, a los ambientes agresivos y al desgaste. La función de este tipo de recubrimientos es diferente a la de los anteriormente descritos pues aíslan térmicamente a los componentes metálicos. Permiten reducir la temperatura a la que se somete al metal respecto del exterior, entre 100 °C y 150 °C<sup>108,109</sup>, y con ello los requerimientos de refrigeración, o lo que es igualmente importante, aumentar la temperatura de combustión en la turbina lo que conduce a mejorar la eficiencia de la misma.

Los recubrimientos con aplicaciones en barreras térmicas se pueden considerar como un sistema complejo, en el que se deposita un anclaje metálico sobre un sustrato metálico y sobre él, una capa cerámica. Como aislante térmico suele emplearse ZrO<sub>2</sub> estabilizada con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZEY) debido a su reducida conductividad térmica (0,8-1,5 W/m·K)<sup>60</sup>. Sin embargo, no es posible recubrir directamente un sustrato metálico con esta cerámica. Aunque el coeficiente de dilatación térmica (CTE) de la ZrO<sub>2</sub> es alto ( $10 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) en comparación con otras cerámicas, resulta pequeño en comparación con los metales ( $18 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  y  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  para AISI 304 y níquel, respectivamente)<sup>59</sup> y podrían aparecer tensiones en la intercara durante el procesado y los ciclos térmicos que se producen durante la vida en servicio del componente. Estas tensiones en la

intercara llegarían a provocar grietas y defectos en el recubrimiento. Para evitar este problema se emplea un recubrimiento metálico intermedio rico en níquel y aluminio, que además protege al componente frente a la oxidación a alta temperatura. Esta capa intermedia aumenta la adhesión del recubrimiento cerámico al proporcionar una superficie rugosa que ancla mecánicamente la capa de circonita estabilizada. Por otra parte, la resistencia de esta capa intermedia al ataque químico se debe a la presencia de elementos activos como el aluminio, que forman capas de óxidos (principalmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) impidiendo la entrada de oxígeno en la estructura<sup>110</sup>.

A mediados de la década de los 70 comenzó el desarrollo de las barreras térmicas que se emplean hoy en día a partir de un tipo de recubrimiento elaborado en NASA – Lewis, que consistió en una capa intermedia de NiCrAlY y una capa porosa de circonita estabilizada con itria, ambas aplicadas por proyección por plasma<sup>111</sup>. Trabajos posteriores han permitido demostrar que la composición óptima de la capa cerámica es de 6 a 8% de itria<sup>112,113,114</sup>.

A finales de la década de los 70, Pratt & Whitney comenzó a desarrollar un nuevo método de deposición, en el cual la circonita-itra se depositaba por EB-PVD<sup>115</sup> (Deposición física en fase de vapor por haz de electrones). A mediados de los 80, después de superar todos los problemas en cuanto a la reproducibilidad de los resultados, se comenzaron a utilizar para proteger álabes de motores subsónicos<sup>116</sup>. Las capas cerámicas aplicadas por EB-PVD, no son tan buenos aislantes térmicos como las aplicadas por proyección por plasma, y pueden ser menos duraderas en misiones que requieren menos ciclos térmicos<sup>117,118</sup>. Por otro lado, la porosidad y agrietamiento de las barreras térmicas depositadas por proyección por plasma las hacen permeables a gases y líquidos y, por lo tanto, susceptibles a la corrosión. Por esta razón, se debe elegir el método más adecuado, dependiendo de la aplicación particular. Actualmente, se utilizan espesores de 100 a 200  $\mu\text{m}$  para la capa intermedia y de 150 a 300  $\mu\text{m}$  para la cerámica.

Aunque el diseño de dos capas se ha ido optimizando a través de los años, no se ha logrado desarrollar ningún otro tipo de barreras térmicas distintas<sup>119</sup>.

La presente Tesis Doctoral pretende el desarrollo de recubrimientos protectores tipo aluminuro frente corrosión y oxidación a alta temperatura de superaleaciones base Ni, material generalmente empleado en componentes de motores aeronáuticos y turbinas de gas, y de aceros ferríticos, empleados en componentes de turbinas de vapor de

generación de energía. De entre las diferentes técnicas de modificación superficial que se han comentado, se ha seleccionado la técnica CVD porque permite generar estos recubrimientos protectores en piezas complejas o superficies internas que por otra técnica no se podrían recubrir.

## 1.4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO Y ALUMINUROS

En los últimos 30 años<sup>120</sup>, las técnicas de deposición basadas en vapor han experimentado un gran desarrollo debido a su aplicación en una gran variedad de campos tecnológicos; es más, en un gran número de casos, las técnicas en fase vapor están sustituyendo poco a poco a técnicas denominadas tradicionales, como la inmersión en caliente, utilizadas en el tratamiento de piezas con fines decorativos o con objeto de aumentar la resistencia a la degradación o corrosión<sup>121</sup>.

Los procesos de deposición en fase vapor se puede dividir en dos grupos: [1] deposición física en fase de vapor (PVD) y [2] deposición química en fase de vapor (CVD) que es en el que se va a centrar este trabajo de investigación. Los procesos de PVD son procesos de deposición de naturaleza atomística que generalmente implican la evaporación del material que va a ser depositado (por evaporación, “*sputtering*”, o láser) y su condensación sobre el sustrato para formar el recubrimiento<sup>122</sup>. Los procesos de CVD son, generalmente, definidos como la deposición de un material sólido, debido a la interacción de los precursores gaseosos con un sustrato caliente y como resultado de esta interacción se producen unas reacciones químicas que conllevan a la formación del recubrimiento<sup>123</sup>.

Las tecnologías para la obtención de recubrimientos en fase vapor, han ocupado un lugar muy importante en muchos sectores de la industria tales como: la fabricación de componentes electrónicos, la óptica, industria aeronáutica, en el campo de las herramientas con altas durezas, catalizadores, implantes e instrumental y en el campo de la medicina entre otros.

## 1.4.1. Deposición química en fase vapor (CVD)

### 1.4.1.1. Definición de CVD

La técnica CVD, de la expresión inglesa "*Chemical Vapour Deposition*" o deposición química en fase vapor, es un proceso químico en fase gaseosa, que permite la generación de recubrimientos metálicos y cerámicos. CVD se define como la deposición de un sólido sobre una superficie calentada a partir de una reacción química en fase vapor. Las especies de deposición son átomos o moléculas o una combinación de ambos, que se descomponen o reaccionan entre sí, por efecto de la temperatura, formando un depósito sólido. Esta tecnología pertenece a los procesos de transferencia de vapor, en los que también se incluyen la deposición física en fase vapor (en inglés "*Physical Vapour Deposition*", PVD), evaporación, "*sputtering*" (bombardeo catódico), implantación iónica y cementación que es un híbrido que combina la transferencia en fase vapor y la difusión en estado sólido.

En muchos de los aspectos, CVD compite directamente con estos procesos, pero también es usado en conjunción con ellos y muchos de los nuevos procesos son híbridos de dos de estos sistemas como por ejemplo CVD asistido por plasma y "*sputtering*" activado.

La deposición química en fase vapor es un proceso muy versátil empleado para la producción de recubrimientos, polvos, fibras y componentes monolíticos. Mediante CVD es posible producir casi todos los elementos metálicos y no metálicos, incluyendo carbono y silicio, y también compuestos como carburos, nitruros, óxidos, intermetálicos y otros tantos más.

Esta tecnología es en la actualidad un factor esencial en la producción de semiconductores y otros compuestos electrónicos<sup>124</sup>, en recubrimientos de herramientas, cojinetes y otras partes resistentes al desgaste y en aplicaciones ópticas, opto-electrónicas y de corrosión.

#### 1.4.1.2. Ventajas e inconvenientes de la técnica CVD

La CVD presenta muchas importantes ventajas que la hacen la técnica preferida en muchos casos. Estas ventajas son las que se resumen a continuación:

**[1] Gran capacidad de penetración:** En procesos a alta presión, como “*sputtering*”, evaporación y PVD, la región de flujo molecular se restringe a la superficie externa de deposición. CVD en cambio tiene un alto poder de penetración, de forma que grietas, huecos, agujeros y otras configuraciones complejas de difícil acceso pueden ser recubiertas con relativa facilidad.

**[2] Proceso muy versátil:** El equipamiento de CVD es relativamente simple, no requiere alto vacío, adaptándose a múltiples variaciones del proceso. Su flexibilidad es tal que permite múltiples cambios en la composición durante la deposición.

**[3] Recubrimientos de gran pureza y de elevada densidad:** No se usan disolventes con lo que se incorporan menos impurezas a la capa en crecimiento y es posible generar recubrimientos de alta densidad.

**[4]** Puede adaptarse a la producción a gran escala.

**[5]** Producción de **capas uniformes**, con una **adhesión razonable** a unas velocidades de deposición elevadas y fácilmente reproducibles.

**[6]** Proceso **relativamente económico** y en muchos casos bastante más económico que en otras técnicas.

**[7]** La **velocidad de deposición puede controlarse fácilmente**. Para velocidades de deposición bajas se favorece el crecimiento epitaxial de capas finas destinadas a aplicaciones electrónicas. Sin embargo, con velocidades de deposición elevadas se consiguen películas de recubrimiento gruesas con carácter protector.

Sin embargo la técnica CVD también presenta desventajas:

**[1]** La mayor parte de los procesos de CVD se realizan a temperaturas de 600 °C o superiores<sup>123</sup> a las cuales la estabilidad térmica del sustrato limita su aplicabilidad. Sin embargo el desarrollo de PACVD (CVD asistido por plasma) y MOCVD (“*Metal-*

*Organic CVD*", es decir, CVD a partir de un precursor organometálico) soluciona en parte este problema.

**[2]** Cuando se requieren altas temperaturas el consumo de energía puede ser muy alto, lo cual supone un incremento del coste de operación.

**[3]** Requerimiento de precursores químicos con alta presión de vapor, los cuales son a menudo peligrosos y a veces extremadamente tóxicos, con lo cual se necesitan precauciones muy especiales para manipularlos. Los subproductos de estos precursores son también tóxicos y corrosivos y deben ser neutralizados, lo cual supone un incremento del coste de operación.

**[4]** La eficiencia del proceso (cantidad de recubrimiento obtenido relativa a la cantidad de precursor empleado) puede ser baja con lo que los costes de operación aumentan.

De todo esto se deduce que el número de ventajas supera ampliamente al número de limitaciones, por lo que se confirma la importancia de la técnica para la obtención de películas finas de recubrimientos sobre diferentes sustratos y sobre todo sobre superficies complejas y de difícil acceso.

#### 1.4.1.3. Historia

CVD no es un proceso nuevo. Un repaso del trabajo pionero de Powel, Oxley y Blocher<sup>125</sup> indica que su primer uso práctico fue llevado a cabo en la década de los 60 en la producción de lámparas incandescentes para aumentar la resistencia de los filamentos mediante deposición de carbono o metales.

En la misma década, se desarrolló un proceso de carburo de níquel por Ludwig Mond. Durante este período fue entregado un amplio número de patentes cubriendo todas las bases de CVD.

En los siguientes 50 años el proceso se desarrolló lentamente limitado principalmente a la extracción y pirometalurgia para la producción de metales refractarios de alta pureza como tantalio, titanio y zirconio.

Sólo a partir de la 2ª Guerra Mundial es cuando el proceso comenzó a desarrollarse a gran escala empleando el potencial de la deposición y formación de recubrimientos. Su importancia ha aumentado desde entonces.

Otras fechas importantes en el desarrollo de CVD son las siguientes:

**1960:** Introducción de los términos “CVD” y “PVD” para distinguir “deposición química en fase vapor” y “deposición física en fase vapor”.

**1960:** Introducción de CVD en la fabricación de semiconductores.

**1960:** Concepto de recubrimiento de TiC por CVD sobre herramientas de carburos cementados.

**1963:** Comienzo del desarrollo industrial de carburos cementados recubiertos por CVD.

**1968:** Primer desarrollo de MOCVD para la deposición de arseniuro de galio.

**1974:** Introducción de la técnica híbrida plasma CVD.

**1976:** Aparición de las primeras aplicaciones de LPCVD (“*Low pressure CVD*”) en electrónica.

Actualmente la tecnología se está desarrollando y creciendo a gran velocidad. Sin embargo, para quedarse con la perspectiva correcta, se debe tener en cuenta que para alcanzar el actual estado del arte se empleó un siglo de firmes y continuos esfuerzos científicos e ingenieros. Todavía, a pesar de este progreso, quedan muchos retos, como la predicción de una composición de CVD dada y su estructura y propiedades.

#### 1.4.1.4. Aplicaciones de la CVD

CVD es una tecnología muy versátil y dinámica que está en constante expansión y crecimiento debido a los recientes desarrollos en MOCVD, CVD asistido por plasma y CVD asistido por láser. Dos de las mayores áreas de aplicación de CVD se han desarrollado rápidamente en los últimos 20 años, y se trata de la industria de los



semiconductores y la industria de metalurgia de generación de recubrimientos (véase tabla 8).

Como se observa en la tabla 9 las aplicaciones de CVD son diversas: industria electrónica, óptica, de herramientas y química. En los siguientes apartados se desarrollan cada una de las aplicaciones, pero enfocándolas hacia recubrimientos de aluminio.

APLICACIONES		MATERIALES TÍPICOS
MECÁNICAS	Resistencia al desgaste	C (diamante y cuasi-diamante) BN, B <sub>4</sub> C, SiC, AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN, TiC, TiB <sub>2</sub> , CrSi <sub>2</sub> , MoSi <sub>2</sub> , MoC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , BeO
	Baja fricción	MoS <sub>2</sub> , BN, BaF <sub>2</sub> /Ca <sub>2</sub>
	Reducción de la corrosión	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaSi <sub>4</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO
	Protección térmica	ZrO <sub>2</sub> (estabilizado, Mg o Ca)
ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS	Ferro- y piezoeléctricos	BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub>
	Ferrimagnéticos	FeO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>
ÓPTICAS	Absorción selectiva	BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub>
	Antirreflexión	SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Guías de onda y fibras ópticas	SiO <sub>2</sub>
	Sensores	SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
ELECTRÓNICAS	Semiconductores	Si, GaS, GaP, CdS
	Aislantes	SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Conductores	Al, Cu, Au, W, SiTi <sub>2</sub> , SiCo <sub>2</sub> , SiCr, SiTa <sub>2</sub>

Tabla 8. Aplicaciones de los recubrimientos obtenidos por CVD

#### 1.4.1.4.1. Microelectrónica

Las capas delgadas son un componente esencial en la preparación de circuitos integrados, cumpliendo diferentes misiones: capa activa de integración de los componentes electrónicos, aislante de puerta y de campo en los circuitos MOS, aislante de inter-nivel, máscaras de difusión, capas pasivantes, etc.

Cada una de estas misiones exige a su vez características específicas, por ejemplo, el SiO<sub>2</sub> cuando actúa como aislante de puerta es de espesor muy pequeño y debe tener ruptura dieléctrica elevada y densidad de estados muy baja, mientras que como aislante de inter-nivel es de mucho más espesor y puede contener mayor número de defectos.

En cualquier caso, el aumento del nivel de integración y la consiguiente reducción de tamaño de los circuitos electrónicos ha obligado a resolver numerosos problemas asociados con la calidad, ausencia de defectos y compatibilidad de las capas depositadas sobre los componentes microelectrónicos.

Las técnicas más comunes utilizadas en la tecnología de microelectrónica están basadas en los procesos CVD para materiales aislantes y en los de bombardeo catódico ("*sputtering*") para materiales conductores.

El grado de desarrollo que han alcanzado estas técnicas así como el de los materiales utilizados en la microelectrónica está siendo aprovechado en otros campos: sensores, dispositivos optoelectrónicos, recubrimientos cerámicos, etc.

Las películas de aluminio se emplean como interconectores en dispositivos microelectrónicos por su combinación de propiedades físicas y químicas. La resistividad del aluminio es de solamente 2.74  $\mu\Omega\text{cm}$ , únicamente algo mayor que la de la plata (1.61  $\mu\Omega\text{cm}$ ) y cobre (1.70  $\mu\Omega\text{cm}$ ). Además se forma una capa de óxido en la superficie protegiendo el metal frente a la corrosión.

Un aspecto importante es la habilidad de fijar fácilmente el aluminio a la superficie. El aluminio se puede disolver fácilmente en un ácido fuerte o en una base fuerte. Se desea formar películas de aluminio muy lisas para crear modelos empleando métodos de litografía. Uno de los inconvenientes de la deposición de Al por el proceso CVD es la rugosidad de la superficie de la película de Al depositada.

### 1.4.1.4.2. Metalización de polímeros

Existe un gran número de aplicaciones de las películas de Al en polímeros, sin embargo, la mayoría de estas aplicaciones se centran en unas pocas funciones específicas de la película de aluminio. Los únicos métodos empleados para la deposición de estas películas de Al son el proceso de evaporación y “*sputtering*”.

Los polímeros tienen puntos de fusión relativamente bajos que originan restricciones severas en la temperatura de del sustrato durante la deposición. Por esta razón los procesos de CVD de deposición de películas de aluminio deben desarrollarse hacia la disminución de la temperatura de deposición tanto como sea posible.

### 1.4.1.4.3. Barreras de difusión de gases

El desarrollo de polímeros como el propileno que se emplea en el empaquetado de comidas (bolsas de patatas fritas, etc) y otras aplicaciones depende de su capacidad para prevenir la difusión del agua, oxígeno y otros gases a través de la membrana. Recubriendo el polímero con una película de Al se incrementa sustancialmente la efectividad del producto. Existen algunas aplicaciones en las que se deposita una película de aluminio sobre la superficie de un polímero que después se va a laminar con un segundo polímero para crear una estructura de sándwich.

Estos recubrimientos deben estar libres de agujeritos y por motivos de apariencia deben ser reflectantes a la luz visible. Una microestructura policristalina con el tamaño de grano pequeño es la que mejor cumple estos requerimientos. La formación de películas con esta microestructura requiere una alta densidad de nucleación al comienzo del proceso de formación del recubrimiento.

### 1.4.1.4.4. Propiedades ópticas

La reflectancia del aluminio es la segunda después de la plata, propiedad que se aprovecha en muchas aplicaciones. En los espejos se requiere un alto grado de reflectancia especular, al igual que en las películas de Al que se emplean para decorar. Otro ejemplo de aplicación es en los compact disk en los cuales la información del empaquetado hace uso de la reflectancia de las películas de aluminio sobre el policarbonato.

Algunas aplicaciones, como es la de los cristales tintados, aprovechan otra propiedad de la película de Al. Utilizan la absorbancia de la película de metal muy fina (10 nm) para reducir la entrada de luz a través de la ventana, especialmente en la región infrarrojo.

Otras aplicaciones emplean recubrimientos de Al de mayor espesor sobre fibras para incrementar las propiedades de aislamiento térmico del producto.

#### 1.4.1.4.5. Adherencia

Una fuerte adherencia de la capa metálica a cualquier tipo de material, ya sea polímero, cerámico o semiconductor, es crítica para el desarrollo y tiempo de vida del producto. Esta situación es particularmente importante en muchas aplicaciones de polímeros debido a la flexibilidad del sustrato.

A nivel microscópico, la adherencia puede atribuirse a enlaces químicos entre las dos superficies y también a efectos mecánicos. La interacción entre dos superficies desde el punto de vista atómico puede atribuirse exclusivamente a enlaces químicos formados en la interface. Estas interacciones pueden ser del tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno, atracciones bipolares, iónicas, y/o enlaces covalentes, dependiendo de la naturaleza química de las dos superficies.

Las superficies reales presentan una topología más compleja, y una buena adherencia abarca una cierta cantidad de ajustes conformacionales entre los dos materiales. La separación de las interfaces no requiere solamente la ruptura de enlaces químicos, también tiene que superar la resistencia al cambio de forma de los materiales localizados en la interfase.

Las películas de Al generalmente se adhieren bien a Si, SiO<sub>2</sub>, otros metales y algunos polímeros. Los polímeros no funcionales, como el polietileno, a menudo requieren pretratamientos superficiales para aumentar la adherencia. Estos tratamientos generalmente originan la oxidación parcial de la superficie permitiendo un enlace más fuerte al aluminio.

#### 1.4.1.4.6. Propiedades tribológicas

Las aplicaciones mecánicas de los recubrimientos han alcanzado un elevado grado de desarrollo, y aparecen en nuestra vida diaria en numerosas situaciones: máquinas y equipos industriales, herramientas de corte, juntas biomédicas, etc. El objetivo principal es disminuir el rozamiento y con ello el desgaste, ya que estos fenómenos ocasionan numerosas pérdidas en el funcionamiento de los equipos industriales.

La tribología es por tanto otra aplicación potencial de la CVD en el campo aeronáutico ya que mediante esta técnica se pueden producir recubrimientos duros como diamante, carbón amorfo tipo diamante (DCL), TiN, TiB<sub>2</sub>, etc. que pueden ser utilizados en los alabes de compresor para evitar su erosión por polvo, arena, etc.

Los materiales más empleados como recubrimientos duros para aplicaciones mecánicas son aquellos que tienen enlace bien sea de carácter covalente con predominio de enlaces tipo sp<sup>3</sup> (C, BN, etc.) o bien algunos compuestos de metales de transición con enlace tipo metálico (TiN, CrC, WC, etc.)

#### 1.4.1.4.7. Corrosión y oxidación

El avance tecnológico obliga a trabajar a los materiales en condiciones cada vez más extremas y agresivas (desgaste, corrosión, oxidación, fatiga), por lo que la búsqueda de nuevos materiales capaces de resistir tales condiciones es una exigencia para el desarrollo tecnológico. De entre las diferentes técnicas de modificación superficial, el proceso CVD permite generar recubrimientos protectores contra la oxidación y la corrosión medioambiental y a alta temperatura.

### 1.4.1.5. PROCESOS ALTERNATIVOS PARA LA GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

#### 1.4.1.5.1. Implantación iónica

En el proceso de implantación iónica, los iones son producidos en una fuente, a continuación son acelerados por una corriente de alto voltaje (unos cuantos keV o

meV) e impactados en la superficie que se desea modificar (figura 12).

La mayor limitación de la implantación iónica es el poco espesor de los recubrimientos, desde  $0.1\ \mu\text{m}$  a  $0.5\ \mu\text{m}$ , dependiendo de la aceleración del voltaje y la masa de los iones. El equipo y el proceso son caros, el tamaño está limitado y son difíciles de recubrir las superficies de geometría compleja debido a la poca accesibilidad.

La implantación iónica es un proceso más idóneo en la fabricación de semiconductores. Se emplea para implantar dopantes como el arsénico, fósforo o boro para modificar las propiedades eléctricas de los substratos semiconductores. Son interesantes dos desarrollos, el arco catódico y la fuente de iones metálicos para la implantación metálica.

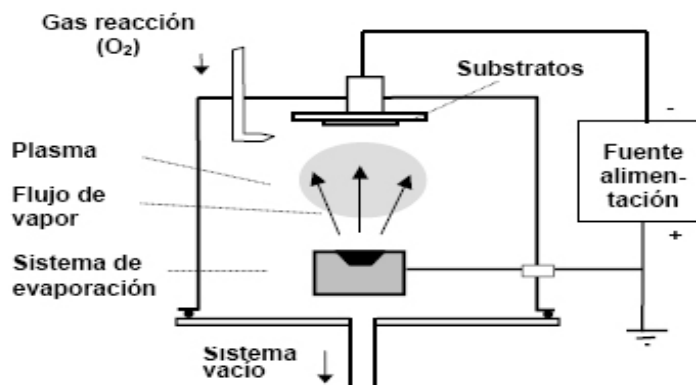


Figura 12. Esquema del proceso de implantación iónica

#### 1.4.1.5.2. Sol-gel

Los procesos de sol-gel, más comúnmente conocidos como los procesos de recubrimientos cerámicos a partir de precursores químicos, son una tecnología emergente con una gran potencial, sobre todo en la generación de recubrimientos y fibras. En la actualidad, el desarrollo de la técnica sol-gel se está llevando a cabo predominantemente en los laboratorios pero se prevé un gran interés por parte de las industrias de alta tecnología como la de los semiconductores, opto-electrónica, óptica, y estructura cerámica. La técnica sol-gel se está empleando ya en una gran cantidad de aplicaciones de películas finas. Estas aplicaciones incluyen el proceso “*spin-on-glass*” (SOG) que se emplea en la fabricación de semiconductores y en la generación de recubrimientos de los cristales para controlar las propiedades ópticas.

El proceso sol-gel emplea como material precursor un reactivo líquido que se convierte en el producto final por una serie de etapas químicas y de calor. El precursor es preparado para que se forme una suspensión coloidal o una solución (sol) que pasa a estado de gelatinoso (gel) seguido de un secado y consolidación. El proceso solo requiere temperaturas moderadas, en la mayoría de los casos menores que la mitad de la temperatura de procesamiento de vidrio o cerámicos. Esto permite un control muy preciso de la composición y estructura del recubrimiento a nivel molecular.

Esta es una ventaja muy importante pero sin embargo, todavía se tienen que resolver numerosos problemas de procesamiento. Es necesario un mejor control de la y roturas, y el coste de los precursores es todavía alto, aunque se está disminuyendo a medida que se desarrollan las aplicaciones y el consumo aumenta.

#### 1.4.1.5.3. PVD ("Physical Vapour Deposition")

Al igual que CVD, PVD es un proceso de deposición en fase vapor en el cual las especies de deposición son átomos o moléculas o combinación de ambos. La diferencia entre estos dos procesos es que, en CVD la deposición ocurre por una reacción química, mientras que en PVD, la deposición ocurre por condensación. El proceso CVD es normalmente endotérmico y el sustrato es exotérmico.

Las especies en PVD deben ser evaporadas o depositadas mediante bombardeo catódico ("*sputtering*"). Existe una reciente tendencia que consiste en que ambos procesos, PVD y CVD, tienden a fusionarse. Por ejemplo, en la actualidad se ha hecho extensivo el uso del plasma (un fenómeno físico) y a la inversa, tienen lugar evaporación reactiva y "*sputtering*" reactivo en un medio reactivo. En la actualidad se están combinando los reactores de CVD y PVD en un equipo de una sola pieza para las nuevas operaciones de procesamiento de semiconductores. A continuación se describen los procesos PVD.

#### 1.4.1.5.4. Evaporación

Evaporación el más simple de los procesos PVD. También se conoce como evaporación en vacío. El material del recubrimiento es calentado en vacío por encima de su punto de ebullición, transportándose los átomos y moléculas hacia el sustrato, en el cual condensan formando una fina película sobre el sustrato. El vacío requerido

va desde  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr. El calentamiento del material del recubrimiento se realiza mediante resistencias, rayo láser, arco eléctrico y más crecientemente mediante rayo de electrones. Son posibles velocidades de deposición muy altas pudiéndose alcanzar velocidades de  $75 \mu\text{m}/\text{min}$ . Con la evaporación reactiva (figura 13), es posible depositar compuestos como carburos, nitruros y óxidos. Las desventajas de la evaporación se deben generalmente a la pobre adhesión del recubrimiento y la dificultad de recubrir geometrías complejas. El uso de la evaporación está muy extendido en aplicaciones ópticas y decorativas, mayormente para la deposición de metales. Actualmente están disponibles equipos de operación en continuo y de gran tamaño.

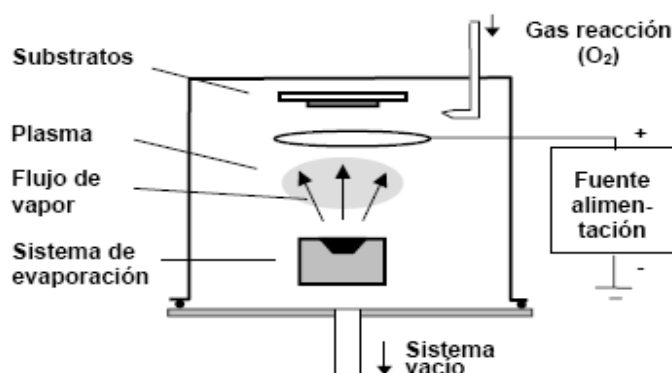


Figura 13. Esquema del proceso de evaporación reactiva

El proceso de evaporación compite fuertemente con otros procesos de deposición como son el proceso “*sputtering*” y CVD por lo que está en declive. Dos nuevas técnicas basadas en el proceso de evaporación están cambiando esta tendencia. Una se basa en pulsos de láser que actúan como un flash vaporizador y puede evaporar compuestos que presentan diferentes presiones de vapor y una composición compleja haciendo que la composición original se preserve en la película depositada (figura 14).

La otra técnica es “*molecular beam epitaxy*” (MBE). MBE produce recubrimientos extremadamente puros y de bajo espesor con grandes cambios en la composición. Pero la velocidad de deposición es muy lenta. Se emplea para la producción de microondas muy excitadas (y muy caras) y dispositivos opto-electrónicos.



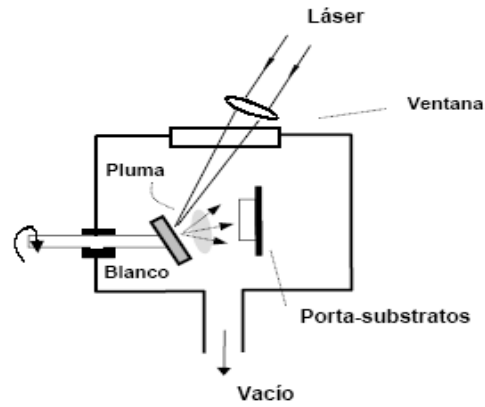


Figura 14. Esquema del proceso de evaporación por láser pulsado

#### 1.4.1.5.5. Deposición mediante bombardeo catódico ("*Sputtering*")

"*Sputtering*" y CVD son actualmente las tecnologías de deposición dominantes. Sólo en los últimos 25 años la tecnología "*sputtering*" ha pasado a gran escala de producción, concretamente en las industrias de semiconductores y recubrimientos de herramientas.

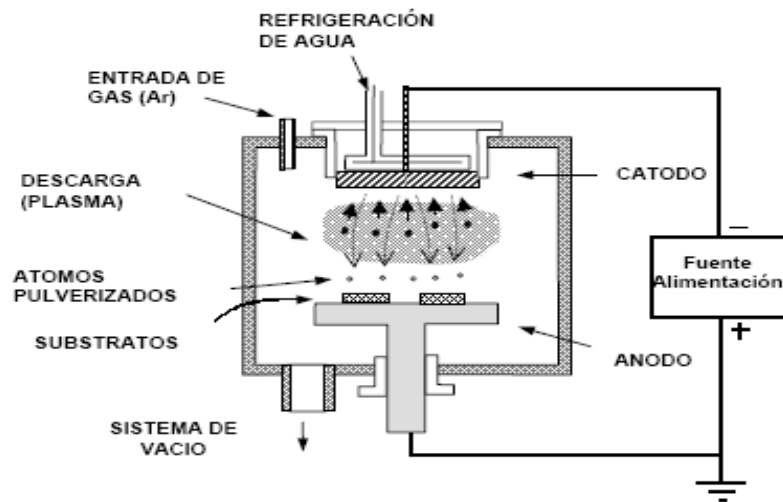


Figura 15. Esquema del proceso de bombardeo catódico ("*sputtering*")

El fundamento del proceso “*sputtering*” es muy simple (figura 15). Una fuente (el cátodo, también llamado objetivo) es bombardeada en alto vacío con un gas de iones (normalmente argón) acelerado por un alto voltaje, originándose una descarga o plasma. Los átomos del cátodo son arrancados y transportados a través de la cámara de vacío y son depositados sobre el sustrato. Se requieren presiones iniciales muy pequeñas ( $10^{-7}$  Torr) para eliminar todas las impurezas que hubiera en el sistema. El desarrollo de cátodos magnéticos o “Magnetron” ha expandido considerablemente el potencial de esta técnica. El Magnetron envía los electrones en una espiral para aumentar la frecuencia de colisión e incrementar la ionización.

El proceso “*sputtering*” reactivo tiene lugar cuando las especies son depositadas mediante bombardeo catódico en una atmósfera reactiva como nitrógeno o metano. Actualmente se está extendiendo el uso de este proceso para la deposición de nitruros y carburos. “*Sputtering*” puede producir una amplia variedad de recubrimientos con una excelente adhesión y buen control de su composición, sin necesidad de las altas temperaturas que requiere la CVD. Las principales desventajas son la baja velocidad de deposición y que no es posible recubrir geometrías complejas. Este último problema se podría solucionar incrementando las presiones de operación pero sacrificando la velocidad de deposición.

#### 1.4.1.5.6. Cementación

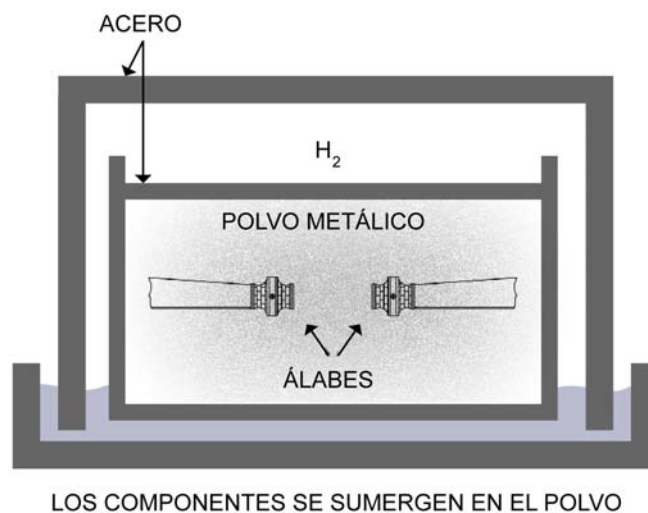


Figura 16. Esquema del proceso de cementación

En la cementación o “*pack cementation*” se “entierran” los componentes en una mezcla de polvos que comprende el material del recubrimiento, un activador y un relleno inerte, y se calienta a temperaturas dentro del rango 700-1100 °C bajo atmósfera inerte. Así el material a depositar pasa a fase gaseosa y alcanza la superficie del sustrato, disociándose y depositándose el material en su superficie (figura 16).

#### 1.4.1.6. Al-CVD: comparación con otras técnicas

Los dos métodos más comerciales para la deposición de películas de Al son la evaporación y “*sputtering*”. Mediante estos métodos se depositan películas de Al de gran pureza sobre sustratos que se mantienen a temperatura ambiente durante la deposición. La inmensa mayoría de las películas de aluminio utilizadas en la industria son policristalinas, y las velocidades de crecimiento en el proceso de “*sputtering*” pueden exceder los  $10^3$  nm/min. Se han descrito modelos cualitativos (modelos de estructura de zonas) empíricos, relacionados con las condiciones de crecimiento para la microestructura de la película, por el proceso PVD. La baja temperatura ( $T/T_m$ ), que se define como la temperatura de crecimiento (en K) dividido por la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del material que está siendo depositado, es uno de los parámetros más importantes en el control de la microestructura de la película. Otros parámetros críticos son el flujo de átomos hacia la superficie, la difusión en la superficie y en la masa, la presión, y el espesor del recubrimiento.

Además de los parámetros anteriores, en el proceso CVD también se deben considerar las reacciones químicas a la hora de producir películas finas. Mientras que en PVD son necesarias condiciones de alto vacío, la mayoría de los procesos de CVD trabaja en un rango de presiones de 0.1 a 760 torr. Los altos valores del recorrido medio libre y del coeficiente de colisión de los átomos convierten al proceso PVD adecuado para la deposición “*line-of-sight*”. En CVD, los recorridos libre medios y los coeficientes de colisión suelen ser menores. Esto significa que el precursor sufre gran cantidad de colisiones al entrar en el reactor antes de depositarse en la superficie. Como resultado de estas colisiones, de los menores coeficientes de colisión de las moléculas (comparados con los átomos producidos en PVD), y de la difusión superficial de las moléculas, el proceso CVD suele dar lugar a una mayor cobertura de la superficie. Esto permite agolpar las probetas o los sustratos dentro del reactor. Estas ventajas son parcialmente mermadas por el alto coste del precursor molecular

porque requiere que sea gran pureza. Algunos contaminantes están presentes en origen, en el precursor molecular, pero también reacciones secundarias no deseadas generan impurezas en la película.

La principal ventaja del proceso CVD frente a PVD y otras técnicas de deposición de recubrimientos es su capacidad de envolver y penetrar piezas con geometrías complejas, como es el caso de los alabes de turbinas con canales de refrigeración.

La técnica CVD permite alcanzar la superficie interna de los canales de refrigeración, que de no estar recubierta, puede sufrir oxidación o corrosión a alta temperatura en los motores más recientes, en los cuales la temperatura de los gases de entrada de la turbina sobrepasa los 1.000 °C. Mediante esta técnica se recubren alabes de superaleaciones con aluminuros que pueden ser de Ni o Co dependiendo de que la superaleación correspondiente sea de Ni o de Co respectivamente.

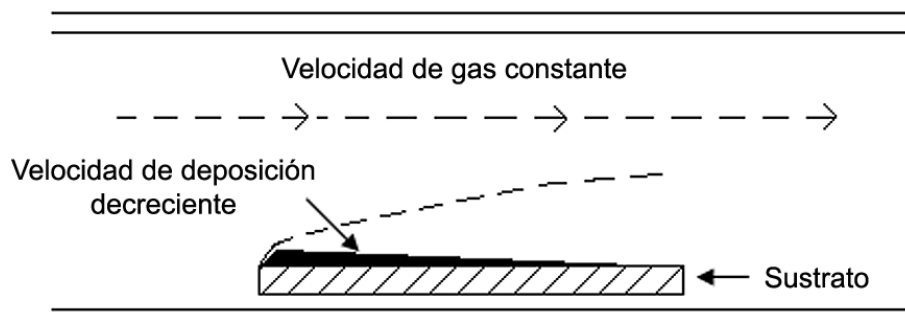
La CVD es pues una técnica indispensable en el campo aeronáutico, que por otro lado permite la obtención de recubrimientos puros. Se ha demostrado que la presencia de impurezas de S, P, B y W en los recubrimientos de aluminuros de Ni o Co depositados por cementación afectan de forma negativa a su resistencia a la oxidación cíclica (tabla 9). Se postula que la causa de la presencia de estas impurezas, se debe al contacto físico de las piezas a recubrir con los polvos empleados en cementación. Mediante un proceso CVD, las piezas solo están en contacto con los precursores en estado gaseoso (y gases inertes en algunas ocasiones), con lo que se minimizan las fuentes de impurezas. Otra ventaja del proceso CVD respecto a la cementación, es la de no generar gran cantidad de residuos, polvos desechados tras el proceso, que deben ser tratados para minimizar su impacto medioambiental antes de ser desechados.

<b>ELEMENTO</b>	<b>Aluminuro 1 Cementación</b>	<b>Aluminuro 2 Cementación</b>	<b>Aluminuro CVD</b>
<b>B</b>	0,014 %	0,015 %	0,005 %
<b>P</b>	0,044 %	0,039 %	0,014 %
<b>S</b>	7 ppm	8 ppm	5 ppm
<b>W</b>	2,3 %	0,57 %	0,13 %
<b>Ciclos antes de fallar</b>	403	418	564

Tabla 9. Efecto de la presencia de impurezas en la resistencia a la oxidación cíclica de aluminuros de Ni sobre IN738 a 1100 °C<sup>45</sup>.

#### 1.4.1.7. Principios del proceso y mecanismos de deposición

En los procesos convencionales de CVD en los que existe un régimen fluidodinámico laminar, la velocidad del gas en la superficie de deposición es cero, dando lugar a la formación de una capa gaseosa estanca sobre la superficie en crecimiento la cual no se renueva por la circulación general de los gases. Esta capa, denominada capa límite, es la región en la cual la velocidad varía desde cero en la superficie de deposición hasta la velocidad de transporte del gas en la masa gaseosa lejos del efecto de rozamiento que produce en la superficie del sustrato. La capa límite comienza a la entrada de la superficie y crece en espesor hasta que el flujo se estabiliza (figura 17). El gas reactante que fluye sobre la capa límite tiene que difundir a través de esta capa para alcanzar la superficie de deposición. El espesor de la capa límite aumenta a medida que disminuye el flujo del gas y aumenta la distancia de entrada a la superficie de deposición.



**Figura 17.** Generación de capa límite sobre la probeta.

Las etapas que tienen lugar durante el proceso CVD son las siguientes (figura 18):

- [1] Transporte de los reactantes gaseosos hacia la capa límite.
- [2] Difusión de los reactantes gaseosos a través de la capa límite.
- [3] Adsorción de los reactantes gaseosos sobre la superficie del sustrato.
- [4] Reacción química en la que tiene lugar la nucleación de la película sobre el sustrato.

[5] Desorción de los subproductos gaseosos de reacción a través de la capa límite.

[6] Transporte de los subproductos gaseosos y los gases que no han reaccionado hacia el exterior.

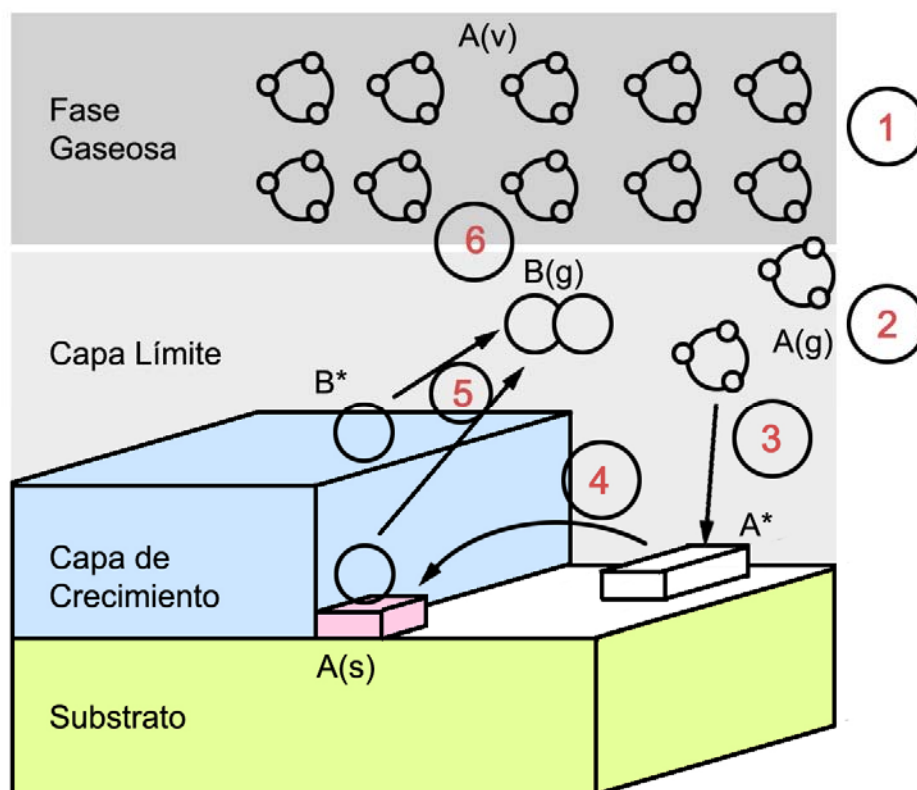


Figura 18. Etapas de un proceso CVD

Además de estas etapas que dan lugar a la formación de la película, puede ocurrir también que los reactantes reaccionen en la fase gaseosa formando especies intermedias. A temperaturas por encima de la temperatura de descomposición del reactante puede darse la reacción homogénea donde el reactante sufre la descomposición subsecuente y/o reacción química, formando polvos y subproductos volátiles en la fase de gas. El polvo se depositará sobre el sustrato y puede actuar como centros de nucleación. En este caso la película depositada puede tener la adherencia pobre. Por el contrario, a temperaturas inferiores a la disociación del reactante, tendrá lugar la difusión de la especie reactante hasta el sustrato a través de la capa límite. Esta especie sufrirá a continuación las etapas 4 a 6 descritas en párrafos anteriores.

Para la deposición de películas densas, las condiciones de proceso deben ser tales que se favorezca la reacción heterogénea. Mientras que, en el caso de preferir la deposición de capas porosas, se tenderá a una combinación reacciones heterogéneas y homogéneas en la fase gaseosa.

Las etapas 1 a 6 del proceso de CVD y que se esquematizan en la figura 18 tienen lugar en secuencia y la más lenta es la que va a determinar la velocidad de reacción. La velocidad de la etapa limitante puede ser determinada por dos regímenes cinéticos. Uno limitado por un proceso químico: la reacción química en la superficie, entendiéndose como tal todos los pasos que tienen lugar desde que la especie alcanza la superficie hasta que los productos se desorben, y otro limitado por un proceso físico: la transferencia de masas desde el volumen gaseoso a través de la capa límite hasta la superficie del sustrato.

Un modelo sencillo<sup>126</sup> que permite explicar estos regímenes es el que se presenta a continuación.

Si suponemos que la difusión de reactivos tiene lugar a través de la capa límite, la densidad de flujo, definida en función de la concentración de reactivo en la fase gaseosa ( $N_g$ ) y en la superficie ( $N_0$ ), viene dada por:

$$j = -D \frac{dn}{dx} = -\frac{D}{\delta} (N_g - N_0) \quad [1]$$

donde  $j$  es el número de moléculas de reactivo por unidad de área y de tiempo,  $\delta$  el espesor efectivo de la capa límite y  $D$  la constante de difusión. Generalmente,  $D \propto T^m$ , donde  $T$  es la temperatura del depósito y  $m$  varía entre 1.75 y 2<sup>126</sup>.

La ecuación 1, expresa la denominada ley de Henry. Según esta ley la fracción molar de una especie disuelta en un gas es proporcional a la presión parcial ejercida por esta especie en un momento dado y a una presión establecida. Podemos describir la ley como:

$$j = h(N_g - N_0) \quad [2]$$

donde  $h$  es el coeficiente de transferencia de materia.

De acuerdo con estas ecuaciones, la densidad de flujo reactivo es inversamente proporcional al espesor de la capa límite. El control de esta capa, así como su uniformidad a lo largo de la zona de depósito, es un factor práctico importante en el diseño de los reactores de CVD.

La reacción superficial tiene lugar una vez la especie reactiva alcanza la superficie del sustrato. Asumiendo un comportamiento lineal, la densidad de flujo de los productos de reacción viene dada por:

$$j = kN_0 \quad [3]$$

donde  $k$  es la constante de reacción superficial. Este parámetro puede describirse como:

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad [4]$$

donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso.

Si asumimos que el crecimiento ha alcanzado un estado estacionario hay que igualar los flujos descritos por las ecuaciones 2 y 3. Combinando ambas ecuaciones, y definiendo  $n$  como el número de átomos, o moléculas, del material crecido por unidad de volumen; la velocidad de crecimiento de la capa viene dada por:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{j}{n} = \frac{N_g}{n} \frac{hk}{h+k} \quad [5]$$

A partir de la cual se pueden predecir los dos regímenes externos:

Si  $h \gg k$ , la cantidad de gas que llega a la superficie es mayor que la que puede reaccionar,

$$v = \frac{dx}{dt} \cong k \frac{N_g}{n} \quad [6]$$

por lo que la etapa limitante del proceso es la reacción química en la superficie. En este caso, la velocidad dependerá de la cantidad de reactivo gaseoso que esté disponible. Como ejemplo, puede ser un sistema de CVD donde la temperatura y la presión tienen valores bajos. Esto significa que la reacción química es lenta debido a



la baja temperatura y que existe un excedente de reactivos en la superficie, debido a la baja presión, capa límite fina, valores altos de los coeficientes de transporte y por tanto los reactivos gaseosos alcanzan la superficie de deposición con facilidad.

Si  $h \ll k$ , todo el gas que llega a la superficie reacciona instantáneamente,

$$v = \frac{dx}{dt} \cong h \frac{N_g}{n} \quad [7]$$

así pues, la etapa limitante del proceso es el fenómeno de transferencia de masas. En este caso los factores controlantes son la velocidad de difusión del reactivo a través de la capa límite y la difusión hacia el exterior de esta capa de los subproductos de reacción gaseosos. Este caso suele tener lugar cuando la presión y la temperatura son altas. Como resultado, la velocidad de transporte del gas es lenta, la capa límite tiene mayor espesor haciendo más difícil que los reactantes alcancen la superficie de reacción. Además la reacción de descomposición ocurre más rápidamente debido a que la temperatura es mayor, por lo que cada molécula que alcanza la superficie reacciona instantáneamente. Por tanto la velocidad de difusión se convierte en la etapa limitante.

En definitiva la velocidad de deposición vendrá dada por la velocidad de la etapa más lenta, que será la etapa limitante, pero por efecto de la temperatura o de la presión de los gases se puede pasar de una etapa a otra<sup>127</sup>.

La mayoría de las técnicas de CVD, incluyendo la CVD convencional activada térmicamente, PECVD y PACVD, se llevan a cabo en un régimen en el que la etapa limitante es la reacción superficial debido a la abundante disponibilidad de reactantes cerca de la superficie de sustrato que sufren reacciones químicas lentas y prácticamente variaciones de concentración de los reactivos en fase gaseosa insignificantes debido a la geometría del reactor. Estas condiciones permiten la formación de películas uniformes.

Pero CVD activada térmicamente puede ser realizado en el régimen controlado por la etapa de transporte de masas cuando se necesita una velocidad de deposición elevada. Por ejemplo, la CVD para la producción de monofilamentos de SiC en el interior de una masa de C, en la que la deposición está limitada por la etapa de transferencia de masas para obtener una velocidad de deposición alta. Otros tipos de técnicas de CVD como la realizada a partir de precursores organometálicos (MOCVD)

de materiales III-V también operan en el régimen de control por transferencia de masas. Con regímenes controlados por la transferencia de masas se obtienen capas gruesas no uniformes debido al agotamiento de precursores. Sin embargo, en este mismo régimen se pueden obtener capas uniformes mediante el movimiento del sustrato (traslación, rotación etc.), introduciendo los reactantes gaseosos en varios puntos a lo largo del sustrato y/o creando un gradiente de temperaturas.

#### 1.4.1.8. Influencia de las variables del procesos de CVD en el régimen controlante

Los principales parámetros del proceso de CVD, como la temperatura, la presión, la concentración del gas de reactante y el flujo total de gas, requieren una monitorización y control. El proceso CVD tiene lugar por reacciones químicas entre las que se incluyen la pirólisis, la oxidación, la reducción, hidrólisis o una combinación de éstas, y pueden ser catalizadas por el sustrato. La reacción química principal determina el rango de temperaturas de operación que se requiere.

La temperatura en la cual la capa es depositada es un parámetro crítico pues controla ambos procesos, la termodinámica y la cinética. Se debe alcanzar y mantener la temperatura de deposición para que la reacción tenga lugar sobre el sustrato y no en la fase gaseosa, y para que dicha capa crezca con una microestructura apropiada (por ejemplo, tamaño de grano, forma). Pequeñas variaciones en la temperatura (por ejemplo 25 °C) puede cambiar la reacción y/o su cinética, originando un recubrimiento de baja calidad. La uniformidad del recubrimiento se verá influenciada por la capacidad de los reactivos gaseosos de alcanzar la superficie del sustrato y la temperatura a la cual la reacción es limitada por la difusión. El transporte de los reactivos gaseosos hasta la superficie de sustrato está controlado por la presión parcial de gas de reactante, la presión total de reactor, la geometría de reactor y la geometría de las probetas.

Los procesos de CVD se llevan a cabo desde presiones atmosféricas hasta alto vacío. A presión atmosférica, normalmente la deposición viene controlada por la transferencia de masas. Parámetros como la temperatura de sustrato, caudales de gas, geometría de reactor y la viscosidad de gas afectan todos a los fenómenos de transporte en la capa límite. Esto influye en la estructura y composición de las películas depositadas.

Para reducir la dependencia de la velocidad de crecimiento y composición de película por la fluidodinámica en el interior del reactor de CVD, muchos procesos de CVD se llevan a cabo a presiones totales de gas por debajo de 1 atm donde las reacciones químicas adquieren más importancia en la determinación de las características las películas depositadas. La presión total dentro del reactor, las presiones individuales del reactante y la recuperación de producto, todos ellos requieren un control. Existe una relación entre la cantidad del reactante gaseoso, y su flujo en el interior del reactor y alrededor del sustrato. Por tanto la optimización del flujo de gas del reactante hacia sustrato es crucial para alcanzar unas condiciones de deposición satisfactorias.

### 1.4.1.8.1. Temperatura

Hay que tener en cuenta que en el proceso de CVD se intentan conseguir velocidades de deposición lo más elevadas posibles. En el caso de temperaturas bajas, la velocidad de deposición depende intensamente de la temperatura, ya que la velocidad de la reacción química será menor a la velocidad de difusión de los gases, por lo que controlará la etapa de reacción en la superficie. Los gradientes de concentración en la atmósfera reactiva son pequeños cuando la velocidad de la corriente de gases es elevada, siendo la velocidad de depósito uniforme en todos los puntos de la superficie. Si por el contrario, se presentan temperaturas altas, la velocidad de la reacción química será mayor a la velocidad de difusión y entonces controlará el transporte de materia<sup>128,129</sup>. La temperatura de la atmósfera gaseosa en las proximidades de la superficie, puede llegar a ser la adecuada para que se produzca la precipitación de productos no deseados sobre la superficie que se incorporen al recubrimiento. Cuando el rango de temperatura es bajo y el factor controlante de la velocidad de deposición es la propia velocidad de reacción en la superficie y el gradiente de concentración en los reactivos se minimiza. Cuando se trabaja a temperaturas bajas se consigue disminuir los cambios térmicos en el sustrato, se promueven crecimientos homogéneos y uniformes de los recubrimientos; al realizarse el proceso de forma más ralentizada se pueden recubrir zonas de difícil acceso. Por lo tanto debe llegarse a un compromiso y evaluar correctamente la temperatura de trabajo, de tal modo, que se consigan velocidades de deposición elevadas con crecimiento de recubrimiento homogéneo y libre de impurezas.

Por tanto a elevadas temperaturas, los procesos cinéticos superficiales se hacen tan rápidos que el proceso de deposición está limitado por la difusión de la especie activa

gaseosa a través de la capa límite hasta la superficie del sustrato a recubrir. Por tanto la etapa limitante es la transferencia de masas y la velocidad de deposición depende débilmente de la temperatura.

Pero a mayores temperaturas la velocidad de deposición puede disminuir debido al consumo de los reactivos y/o aumento de la velocidad de la etapa de desorción. Otros posibles motivos para esta disminución de la velocidad de deposición a muy altas temperaturas puede ser la presencia de reacciones alternativas o secundarias favorecidas por las altas temperaturas y en las que implica alto rendimiento de los reactantes corrosivos y los subproductos (p.ej. isobutileno) durante la deposición de Al.

Todavía a mayores incrementos de temperatura y concentraciones del reactante, se favorecen las reacciones homogéneas de fase de gas además de la reacción heterogénea en la superficie. Esto conducirá a nucleación en la fase gaseosa e interrumpirá el crecimiento capas del recubrimiento en la superficie. Esta condición conducirá a la deposición de películas con mala adherencia, no uniformes y microestructura porosa así como se reducirá la eficacia de deposición del recubrimiento.

#### 1.4.1.8.2. Presión

El control sobre la presión en el proceso de CVD también es importante, pues influye tanto en la eficacia y velocidad de la reacción de deposición como en la difusión de la fase gaseosa. Para el caso de las presiones, al trabajar en valores de presión bajos, se favorece la difusión de los gases a través de la capa límite, y por tanto el control por efecto de la difusión aparece a presiones más altas. Este hecho hace posible que se puedan obtener recubrimientos homogéneos sobre piezas de geometría compleja, llevando a cabo la reacción de deposición a bajas presiones (menores a 1 Torr) con objeto de que los gases se difundan con facilidad a las regiones menos accesibles y el control de la reacción sea dado por la cinética de superficie.

CVD de bajas presiones (LPCVD) tiene normalmente una etapa limitante de velocidad diferente a CVD a presión atmosférica debido a la reducción de la presión<sup>128</sup>. A baja presión, durante la deposición, la velocidad de la etapa de transferencia de masas de los precursores gaseosos es mayor que la velocidad de la reacción superficial. Mientras que, en presión atmosférica la velocidad de la transferencia de masas es más

lenta que la velocidad cinética superficial. Por lo tanto, en APCVD (CVD a presión atmosférica) la deposición está limitada por la etapa de transporte de masas o la difusión.

### 1.4.1.8.3. Concentración de reactivos

Por otro lado la concentración de reactivos también es un factor importante a tener en cuenta. Como los reactantes que se emplean están en fase gaseosa la concentración de los mismos debe ser la máxima posible. Además hay que tener en cuenta que la presión de vapor del gas empleado varía con el calentamiento, incluso pueden producirse condensaciones que deben considerarse en la realización del depósito, para evitarlas en la máxima extensión posible. Cuando existen en el medio de reacción gases químicamente agresivos, la concentración de éstos debe controlarse de forma importante para evitar problemas de ataque corrosivo, tanto del material base como del propio recubrimiento. En otros casos pueden producirse reacciones de precipitación que interfieran en el proceso de CVD. Por lo tanto, deben conjugarse perfectamente las tres variables, concentración, temperatura y presión para que el proceso tenga la máxima eficacia posible.

De lo anteriormente expuesto se deduce que los principales parámetros que deben tenerse en cuenta son temperatura, presión, concentración de gases reactantes y cantidad total de flujo de gases. La temperatura a la que se puede realizar un depósito es crítica pues controla las condiciones termodinámicas y cinéticas que se producen en el sistema. La temperatura debe fijarse y mantenerse teniendo en cuenta que la reacción de CVD debe realizarse sobre la superficie del sustrato y no en la fase gaseosa, además la temperatura elegida debe originar microestructuras de los recubrimientos adecuadas y correctas. Pequeños cambios en la temperatura ( $\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pueden originar cambios importantes en la reacción que desencadenen posteriormente una mala calidad de la película obtenida. La posibilidad de que los gases reactantes alcancen la superficie del sustrato y que difundan a través de la capa límite es función directa de la temperatura y esto a su vez condiciona la homogeneidad y adherencia de la capa obtenida.

El transporte de los gases reactantes hasta la superficie del sustrato está controlado por la presión parcial de los propios gases, por la presión total del reactor, por la geometría del reactor y por la forma que presente el sustrato. El proceso CVD se puede realizar desde condiciones de presión atmosférica hasta condiciones de vacío. Cuando se trabaja a presión atmosférica puede asegurarse que el proceso se controla por el fenómeno de transporte de masa, que a su vez está controlado por parámetros como temperatura del sustrato, velocidad de corriente de gases, geometría del reactor y viscosidad de los gases presentes que afectan al fenómeno de transporte en la capa límite. Es también importante la optimización de la velocidad de gases. Todos estos parámetros influyen en la estructura y composición de la capa depositada como por ejemplo a uniformidad de la capa, su adhesión al sustrato y su uniformidad de composición. De todo lo anterior se deduce que debe realizarse un control de todos estos parámetros para que el proceso resulte eficaz y económicamente rentable. Esto que da reflejado en el esquema de la tabla 10.

<b>Parámetros del proceso</b>
Tipo de precursor
T <sup>a</sup> sustrato
T <sup>a</sup> deposición
Presión
Velocidad o caudal de gases
Tiempo de deposición
Geometría del reactor

**Tabla 10. Parámetros de proceso de un sistema de CVD**

A continuación se resumen otras condiciones del proceso que afectan a la uniformidad, la composición y la adherencia del recubrimiento.

#### 1.4.1.8.4. Uniformidad del recubrimiento

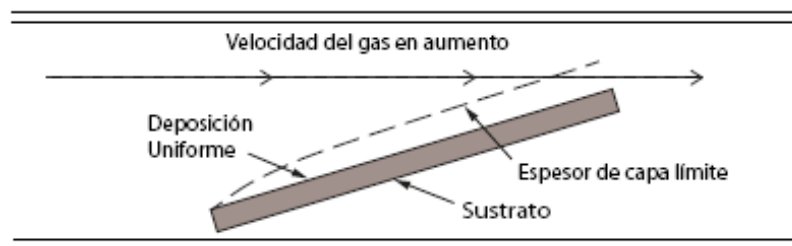
A continuación se puede ver el siguiente ejemplo (véase figura 10) en el que la velocidad del gas es constante y el espesor de la capa límite crece gradualmente con el avance del gas sobre la superficie. El agotamiento de reactantes puede originar un

espesor de la capa no uniforme ya que el espesor del recubrimiento va a disminuir con la distancia. Esto se puede evitar mediante:

[1] movimientos de traslación o rotación del sustrato;

[2] mejora la mezcla del precursor mezclando los reactantes y/o invirtiendo periódicamente el flujo del gas

[3] inclinación del sustrato (por ejemplo  $45^\circ$ ) para incrementar la velocidad del gas, y como consecuencia el espesor de la capa límite disminuirá y la velocidad de deposición será más uniforme (figura 19).



**Figura 19. Influencia de la colocación del sustrato en la capa límite sobre la probeta.**

#### 1.4.1.8.5. Adherencia recubrimiento-sustrato

La adherencia del recubrimiento al sustrato se puede incrementar evitando:

[1] Contaminación sustrato (por ejemplo una capa de óxidos debido a la oxidación del sustrato).

[2] Ataque sobre el sustrato de precursores que no han reaccionado corrosivos y/o subproductos para formar compuestos estables pero débilmente consolidados en la interfaz de recubrimiento-sustrato.

[3] Nucleación en fase homogénea de los reactivos gaseosos que puede causar la formación de un recubrimiento débilmente adherido y polvoriento.

[4] Agotamiento del precursor gaseoso causando gradientes de composición en la fase gaseosa y no uniformidad en los espesores de recubrimiento.

#### 1.4.1.8.6. Uniformidad en la composición del recubrimiento

La variación de composición a lo largo del recubrimiento conforme al paso de los reactantes se puede evitar mediante la entrada del reactante gaseoso al reactor por pulsos.

#### 1.4.1.9. Clasificación de las técnicas de CVD

Las reacciones químicas empleadas en CVD son numerosas incluyéndose la descomposición térmica (pirólisis), que es la que se va a tratar más a fondo en este trabajo, reducción, oxidación, carburación y nitruración. Estas reacciones pueden emplearse individualmente o en combinación.

Estas reacciones pueden ser activadas por diversos métodos (tabla 11 y figura 20). Los métodos más importantes de activación son:

**[1] Activación térmica**, en la que la activación de los gases de reacción se produce por calentamiento. Suele tener lugar a altas temperaturas, por ejemplo mayores a 900 °C, aunque la temperatura también se puede reducir considerablemente si se emplean precursores organometálicos (MOCVD).

**[2] Activación por plasma**, en la que la activación de los gases de reacción se realiza mediante una descarga eléctrica en forma de plasma, debido a la excitación de las especies presentes en el plasma (iones, radicales, moléculas, etc.). Esto se traduce en una temperatura del sustrato considerablemente menor, que en muchos casos supone una gran ventaja, que tiene lugar a temperaturas mucho menores, por ejemplo 300-500 °C.

**[3] Activación mediante fotones**, en la que se emplea radiación electromagnética normalmente en el UV, pudiendo ocurrir por activación directa del reactivo o por activación de intermedios los cuales después activan al agente reactivo.

Generalmente estos dos últimos métodos se emplean para suplir una energía adicional a la energía térmica producida por un calentamiento directo sobre todo cuando se pretende producir la reacción a temperaturas muy altas.



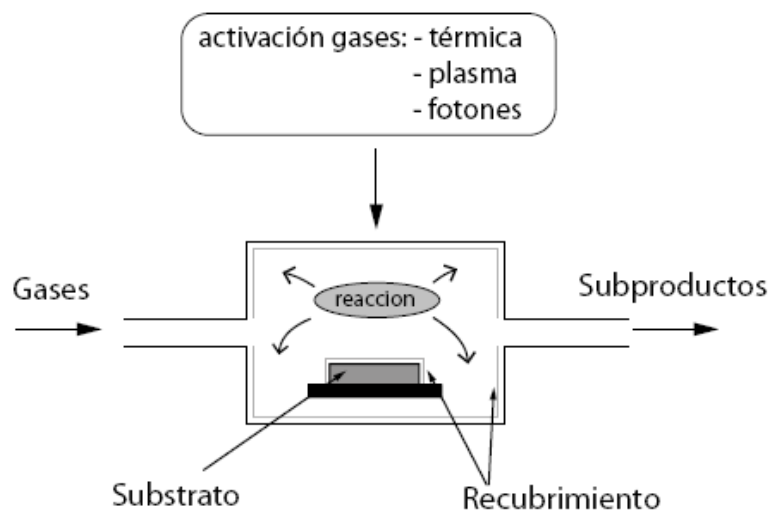


Figura 20. Esquema de un reactor de CVD

TIPO DE ACTIVACIÓN	EQUIPO UTILIZADO	DENOMINACIÓN
TÉRMICA	Calentamiento por resistencia, inducción de RF, radiación IR, etc.	APCVD (Presión atmosférica) o LPCVD (Baja presión)
PLASMA (+ calor)	Descarga eléctrica en CC o CA (RF, microondas, etc.)	PACVD (Plasma Assisted CVD)
FOTONES (+calor)	Láser, lámpara de Hg, etc.	LACVD (Laser Assisted CVD)

Tabla 11. Clasificación de las técnicas CVD en función del tipo de activación de la reacción química

#### 1.4.1.9.1. CVD activado térmicamente (APCVD y LPCVD)

El proceso de CVD activado térmicamente es el más antiguo de los métodos de activación y normalmente se refiere a este método como el proceso CVD convencional.

El fundamento consiste en la activación de los gases de reacción por calentamiento, generalmente bien sea mediante un horno externo (*“hot-wall reactor”*) o situado en el interior del reactor (*“cold-wall reactor”*).

Las temperaturas de reacción suelen ser elevadas (mayores a 500 °C) para dar velocidades de deposición apreciables. Estas temperaturas se alcanzan por calentamiento por resistencia, inducción de alta frecuencia, radiación IR, etc.

La presión de los gases en el reactor tiene una influencia enorme en la cinética de reacción (véase tabla 12).

#### 1.4.1.9.2. CVD de alta presión (APCVD):

Cuando se habla de presiones altas se refiere a presiones cercanas a la presión atmosférica. A estas presiones, la velocidad de transporte de la fase gaseosa, tanto de los reactantes como de los subproductos de reacción, a través de la capa límite, es lenta y la reacción de deposición está limitada por la difusión.

Además a estas presiones la reacción en fase gaseosa se da con facilidad, apareciendo el problema de formación de polvo y obteniendo unos recubrimientos purulentos.

Por otra parte este proceso es más fácil de implementar que los de baja presión ya que no se requiere equipo de vacío. Los reactores de presión atmosférica son más simples y más baratos<sup>130</sup>.

#### 1.4.1.9.3. CVD de baja presión (LPCVD):

A bajas presiones (menores a 1 Torr), la velocidad de transporte de la fase gaseosa, tanto los reactantes como los subproductos de reacción, es inversamente proporcional a la presión. Por tanto la etapa que determina la velocidad de deposición es la reacción química en la superficie mientras que la transferencia de materia es una etapa menos crítica que trabajando a presiones atmosféricas. Además como la difusión es grande los gases acceden en zonas que no están situadas en la línea de flujo.

Una disminución de la presión del proceso da lugar a recubrimientos muy homogéneos, posibilidad de recubrir geometrías complejas y de recubrir gran número de piezas o de grandes superficies.

PARÁMETRO	PRESIÓN BAJA	PRESIÓN ALTA
Presión	1	1000
Difusividad	1000	1
Velocidad de gases	10-100	1
Densidad de gases	1	1000
Espesor capa límite	3-10	1
Consumo de reactantes	Bajo	Alto

**Tabla 12. Datos comparativos de difusividad y de espesor de capa límite en las técnicas de APCVD y LPCVD (magnitudes relativas).**

#### 1.4.1.9.4. CVD asistido por plasma (PACVD)

En este tipo de CVD la activación de los gases de reacción se realiza mediante una descarga eléctrica en forma de plasma, debido a la excitación de las especies presentes en el plasma (iones, radicales, moléculas, etc.). Esto se traduce en una temperatura del sustrato considerablemente menor, que en muchos casos supone una gran ventaja.

En la década de los 60 se desarrollaron aplicaciones comerciales de CVD asistido por plasma, primero para aplicaciones en semiconductores. Desde entonces el proceso se ha expandido y actualmente se emplea en muchas áreas de CVD. PACVD combina un proceso químico con un proceso físico.

A medida que se aumenta la temperatura del gas, los átomos son ionizados gradualmente, se le quitan los electrones y se forma un plasma que consiste en iones (con carga positiva), electrones (con carga negativa) y átomos que no se han ionizado (neutros). A temperaturas superiores, todas las moléculas del gas se disocian en átomos que luego son ionizados. Sin embargo, llevar a cabo esto requiere una gran cantidad de energía y como resultado, las temperaturas deben ser muy altas (superiores a 5000 K). Un plasma generado por una llama de combustión tiene una temperatura límite de aproximadamente 3700 K que no es suficiente para completar la ionización.

Un método más conveniente para alcanzar estas altas temperaturas es con descargas de alta frecuencia. Los plasmas de corriente alterna de frecuencia elevada dan lugar a oscilaciones de los electrones del plasma, aumentando el grado de ionización del

plasma. Los rangos de frecuencia más utilizados son radiofrecuencia (13.56 MHz) y microondas (2.45 GHz).

El proceso de PACVD tiene diversas ventajas. Es capaz de generar recubrimientos a temperaturas a las que la reacción no tendría lugar en un proceso de CVD activado térmicamente. Esta es probablemente la mayor ventaja, ya que permite generar recubrimientos sobre sustratos de baja temperatura como el aluminio (que mediante otros procesos de CVD se fundiría) o polímeros orgánicos (que en otros procesos se degradarían) o sobre metales o aleaciones metálicas que experimentan cambios estructurales a altas temperaturas como el acero austenítico. Otra ventaja es que el efecto de diferentes expansiones térmicas entre el sustrato y recubrimiento que genera tensiones, es reducido debido a que la temperatura de deposición se mantiene baja.

Además la velocidad de deposición es alta, incluso a temperaturas baja, y la presión de los gases es baja, por lo que la etapa controlante del proceso es la reacción química en la superficie, obteniéndose recubrimientos homogéneos. Las bajas temperaturas de deposición también favorece la formación de recubrimientos amorfos o de grano fino policristalino los cuales suelen tener propiedades superiores.

Las limitaciones de esta técnica son las siguientes. Es difícil obtener recubrimientos de material puro. En la mayoría de los casos, la desorción de los subproductos de reacción y otros gases es incompleta debido a la baja temperatura, por lo que los gases, particularmente el hidrogeno, permanecen en el recubrimiento. Es difícil el control de la composición (estequiometría) de la capa depositada en el caso de compuestos como nitruros, óxidos, carburos o siluros.

#### 1.4.1.9.5. CVD asistido por láser (LACVD)

La deposición por CVD asistida por fotones se basa en la transferencia de energía a los reactantes mediante iluminación con láser o lámpara de UV. La activación puede darse por dos métodos: térmica, también conocida como pirolítica, o por fotólisis.

En el primer método una fuente de energía proveniente del láser entra en contacto con el sustrato y lo calienta. La longitud de onda del láser debe ser tan corta como para que las moléculas gaseosas no absorban la energía.

En el caso de que la activación tenga lugar por fotólisis, la reacción química es inducida por acción de una luz, específicamente radiación UV, que tiene fotones con suficiente energía como para romper los enlaces químicos de las moléculas reactantes. En este caso no se requiere calentamiento, al contrario que en CVD asistido por láser mediante pirolisis, ya que la reacción es activada mediante fotólisis y por tanto la deposición tiene lugar a temperatura ambiente.

De las anteriores técnicas, para este trabajo se ha seleccionado el proceso CVD activado térmicamente. Normalmente se refiere a este método como el proceso CVD convencional. Pero dentro de la activación térmica, se ha seleccionado una variante de esta técnica que es la MOCVD, que es el proceso de deposición química en fase vapor a partir de un organometálico y que se caracteriza porque la deposición se realiza a temperaturas muy inferiores a las empleadas en CVD convencional. De esta manera se eliminan los inconvenientes inherentes del empleo de altas temperaturas, como es el consumo energético y por tanto mayor coste de operación y además se podrán recubrir materiales que no soportan las altas temperaturas de la CVD convencional.

#### 1.4.1.10. Requerimientos básicos de un equipo de CVD activado térmicamente

Una vez estudiados los fundamentos del método CVD y los diferentes tipos de CVD vamos a centrarnos en algunos de los aspectos de especial de un equipo de CVD activado térmicamente. Dicho sistema se compone básicamente de los siguientes elementos:

- [1] Sistema de transporte de los gases de reacción al reactor (incluye gases de purga, control de gases, etc)
- [2] Reactor y sistema de activación de gases: Horno, descarga, etc.
- [3] Equipo de medida y control de la presión de los gases, temperatura, etc.
- [4] Equipo de vacío (para evitarla reacción de los gases con la atmósfera del aire y extracción de subproductos de reacción)

#### 1.4.1.10.1. Sistema de transporte de gases

El gas portador es el encargado de llevar los precursores disueltos hasta el sustrato. El tipo de gas portador juega un papel importante en el crecimiento CVD, ya que de sus características dependerá el comportamiento hidrodinámico del proceso. La primera condición que ha de cumplir el gas portador es la de presentar un carácter inerte de forma que no se produzcan reacciones químicas entre él y los precursores. Por este motivo los gases más utilizados como portadores suelen ser el  $H_2$ , el He, el  $N_2$  y el Ar. En este sentido, también se debe tener en cuenta la reactividad del gas portador con el sustrato y con la capa a depositar, ya que este factor también puede limitar la elección del gas portador, como en el caso de los crecimientos CVD de óxidos II-VI, como el ZnO y el CdO donde no es recomendable el empleo de  $H_2$  como gas portador, ya que, debido a su carácter reductor, afecta al crecimiento y propiedades de las capas.

Otra de las características que hemos de tener en cuenta a la hora de la elección del gas portador, es el tipo de flujo en el interior del reactor al que dará lugar<sup>131</sup>. Para la reproductibilidad del proceso y para la homogeneidad de la capa depositada es preferible tener un flujo laminar libre de torbellinos. Así, es conveniente realizar una caracterización fluidodinámica general del sistema que nos permita decantarnos por un tipo u otro de gas portador. Una manera sencilla y práctica de realizar esta caracterización es mediante el número adimensional de Reynolds (Re)<sup>132,133</sup>.

#### Reactores de CVD activado térmicamente

El proceso de CVD activado térmicamente se puede dividir en dos sistemas básicos conocidos como reactores de paredes calientes, "*hot-wall reactor*", y reactores de paredes frías, "*cold-wall reactor*".

#### 1.4.1.10.2. Reactores de pared caliente

Un sistema de pared caliente es esencialmente un horno en condiciones isoterma calentado generalmente mediante resistencias. Normalmente se emplea en operaciones discontinuas. Las piezas a recubrir son cargadas dentro del reactor, el cual se calienta para alcanzar la temperatura necesaria para la reacción de descomposición, momento en el cual se introduce en el reactor el reactante.

Los reactores de pared caliente tienen la ventaja de que permiten un mejor control de la temperatura<sup>129</sup>. Pero presentan la desventaja de que la deposición tiene lugar en cualquier zona del reactor, tanto en las paredes del reactor como en la superficie de las piezas a recubrir, por lo que las paredes del reactor requerirán períodos de limpieza.

#### 1.4.1.10.3. Reactores de pared fría

En un sistema de pared fría, también conocido como un reactor de paredes adiabáticas, el sustrato que se desea recubrir es calentado directamente por inducción o por radiación dentro del reactor<sup>134</sup>. La mayoría de las reacciones de CVD son endotérmicas, por lo que absorberán calor. Como resultado, la deposición tiene lugar preferiblemente en las superficies donde la temperatura es mayor, es este caso en el sustrato, mientras que las paredes del reactor, que tienen menos temperatura, no se recubren.

#### 1.4.1.11. Técnica MOCVD

El proceso de deposición química en fase vapor a partir de un organometálico (en inglés, "*Metal Organic Vapour Deposition*", MOCVD) es una técnica especial del proceso CVD activado térmicamente que emplea compuestos organometálicos como precursores, que poseen uno o más enlaces covalentes metal-carbono, mucho más débiles que los enlaces metal-X de los compuestos reactantes haluros, hidruros o halohidruros empleados en CVD convencional, por lo tanto se pueden generar recubrimientos a menores temperaturas que en la CVD convencional porque se requiere menor energía de disociación del enlace metal-carbono. Los principios de la termodinámica y de la cinética de la CVD se pueden aplicar al proceso MOCVD.

Mediante la técnica MOCVD se pueden depositar una amplia variedad de materiales tanto monocristalinos o policristalinos, como películas amorfas.

La MOCVD proporciona buenas propiedades de protección contra la corrosión. Tiene capacidad de infiltrarse en cavidades internas pudiendo recubrir geometrías complejas como cambiadores de calor y canales de refrigeración de los alabes. También se recubre el interior de los catalizadores de los automóviles mediante esta técnica

generando una película de aluminio a que se le somete a un tratamiento térmico para producir la espinela de óxido que va a proteger al material base<sup>135,136</sup>.

#### 1.4.1.11.1. Precursores organometálicos

Los compuestos organometálicos son compuestos relativamente nuevos como precursores de CVD desde que su primer uso en CVD fue en los años 60.

Los precursores organometálicos experimentan generalmente reacciones de descomposición o pirólisis. Además tienen temperaturas de descomposición o pirólisis inferiores que los haluros, hidruros o halohidruros por lo que hacen posible temperaturas de deposición más bajas que la CVD convencional que emplea haluros o hidruros.

Existen actualmente gran número de estos compuestos que se emplean en el proceso MOCVD para aplicaciones de semiconductores, opto-electrónicas y resistencia a la corrosión.

Los alquilo de aluminio,  $\text{AlR}_3$ , y los alanos amina,  $(\text{R}_3\text{N})\text{AlH}_3$ , han sido los precursores más estudiados para los recubrimientos de Al. Los alquilo de aluminio fueron los primeros precursores empleados en Al-MOCVD. Los más empleados en la deposición de películas de aluminio por reacciones de pirólisis son:

**[1]** Trimetil aluminio (TMA),  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$

**[2]** Trietil aluminio (TEA),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$

**[3]** Tri-isobul aluminio (TIBA),  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

**[4]** Hidruro de dimetil aluminio (DMAH),  $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$

Otro grupo alternativo de precursores son los alanos amina de aluminio:

Alano dimetilamina (DMEAA),  $\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$

Los compuestos organometálicos más comunes y sus valores de presión de vapor se recogen en la tabla 13.



La mayoría de los compuestos organometálicos son monómeros con importantes excepciones como el TMA que es dímero. Sus presiones de vapor están directamente relacionadas con su peso molecular, de forma que los compuestos de menor peso molecular son más volátiles.

Precursor	Abreviatura	Fórmula	Presión de vapor (Torr)
Trimetil aluminio	(TMA)	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	11 (20 °C)
Trietil aluminio	(TEA)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	0.1 (36 °C)
Tri-isobutil aluminio	(TIBA)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	0.1 (25 °C)
Alano dimetilamina	(DMEAA)	$\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	1.5 (25 °C)
Hidruro dimetil aluminio	(DMAH)	$(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$	2 (25 °C)

Tabla 13. Precursores organometálicos de aluminio

Los precursores organometálicos deben ser estables a temperatura ambiente para que no existan problemas en su almacenamiento y transporte. Además deben descomponerse por pirólisis a temperaturas relativamente baja, por ejemplo 500 °C, en comparación con la CVD convencional. Sin embargo debe considerarse es la elevada peligrosidad que poseen los precursores organometálicos de Al, ya que son pirofóricos y extremadamente tóxicos. Pero la principal limitación del empleo de estas sustancias, además de su peligrosidad, es su precio, además no siempre están disponibles comercialmente por lo que en ocasiones deben sintetizarse in-situ con lo que el proceso se encarece aún más. Este problema no se presenta en el caso del compuesto organometálico TIBA (triisobutil-aluminio), ya que se emplea ampliamente como catalizador en las reacciones de polimerización Ziegler-Natta<sup>131</sup> y por tanto su adquisición es sencilla y su coste no es elevado.

La descomposición de estos precursores mediante pirólisis da lugar al metal aluminio y a hidrocarburos como subproducto. La reacción de descomposición del compuesto TMA tiene tendencia a liberar carbón incorporándose al metal como impureza<sup>131</sup>. Debido a que no se obtienen recubrimientos de Al de calidad se ha descartado la opción de emplear TMA como precursor.

Los compuestos TEA<sup>137</sup> y TIBA tienen presiones de vapor muy bajas a temperatura ambiente, por lo que son difíciles de emplear. En cambio el compuesto DMAH presenta mayor presión de vapor y generalmente es el precursor preferido para

generar películas de Al mediante MOCVD<sup>138</sup>, aunque en el caso de la planta de deposición de Al desarrollada en INTA (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales) se ha optado por el compuesto TIBA porque su adquisición es sencilla y de bajo coste.

DMAH es un líquido a temperatura ambiente con una presión de vapor de 2 Torr a 25 °C. La pirolisis de este compuesto tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 230 y 280 °C en una corriente de H<sub>2</sub>. El empleo de H<sub>2</sub>, supone seguir normativas de seguridad debido a que se trata de un gas muy explosivo bajo ciertas condiciones. Tiene una alta estabilidad química debido a su alta presión de vapor y presenta la ventaja de tener baja energía de activación (0.38 eV) que es garantía de reproducibilidad del espesor de la película. Además la incorporación de carbón en la película es mínima de 0.05 %. Además existe gran cantidad de bibliografía de Al-MOCVD empleando este compuesto como precursor<sup>139</sup>. Pero debido a la necesidad de emplear H<sub>2</sub> no se ha escogido este precursor para depositar Al en la planta desarrollada en INTA.

DMEAA es un líquido a temperatura ambiente y tiene presión de vapor relativamente alta a temperatura ambiente (1.5 Torr), aunque algo menor a la del compuesto DMAH por lo que su estabilidad química, aunque alta, es algo menor pudiéndose descomponer durante su almacenamiento si no se realiza correctamente. Las películas de Al que se depositan a partir de este precursor son policristalinas y no contienen impurezas detectables. Presenta baja temperatura de deposición, entre 100 y 300 °C. Como inconvenientes se tiene que su energía de activación es de 0.74 eV, menor que la del DMAH, y que también es necesaria una corriente de H<sub>2</sub> para depositar Al<sup>139</sup>. Al igual que con el compuesto DMAH, también se desechó la opción de emplear DMEAA como precursor por la necesidad de emplear H<sub>2</sub>.

El compuesto TIBA es el precursor organometálico sobre el que más interés se ha mostrado para la deposición de películas de Al de alta calidad. Es un líquido incoloro y pirofórico a temperatura ambiente. Presenta una presión de vapor muy baja, aproximadamente 0.1 Torr a temperatura ambiente, siendo un compuesto inestable por lo que es necesario un correcto almacenamiento para evitar que se descomponga. Pero no es necesario H<sub>2</sub> para que tenga lugar la deposición, sino que se puede emplear como gas de arrastre el argón. La temperatura de deposición es muy baja, 250-320 °C y la película de Al que se obtiene presenta una pureza muy alta<sup>140,141</sup>.

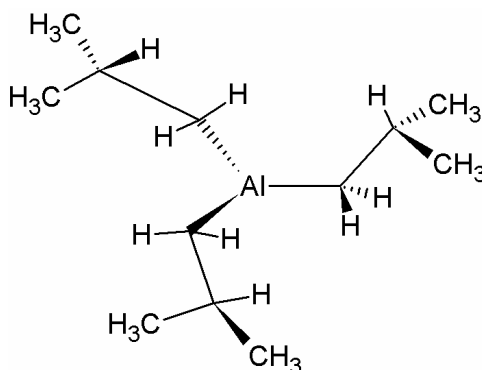
## 1.4.1.11.2. TIBA

En este trabajo de investigación se ha descartado la deposición de películas de aluminio por el método convencional (reacción 1) y se ha optado por la técnica MOCVD empleando como precursor organometálico el TIBA (reacción 2).



Las principales ventajas de la opción elegida, deposición de Al por MOCVD empleando como precursor organometálico el TIBA son, además de la ya comentada facilidad de compra y bajo precio, su baja temperatura de deposición y la alta velocidad de deposición (30  $\mu\text{m}/30 \text{ min}$ ). Para obtener un aluminuro con el espesor requerido (aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ ) a partir de  $\text{AlCl}_3$ , se necesitan 12 horas de proceso, incluyendo el calentamiento, etapa de recubrimiento y enfriamiento. Por su parte, mediante el TIBA se obtienen 30  $\mu\text{m}$  de Al metálico en media hora de deposición y empleando una sola hora en la etapa de calentamiento.

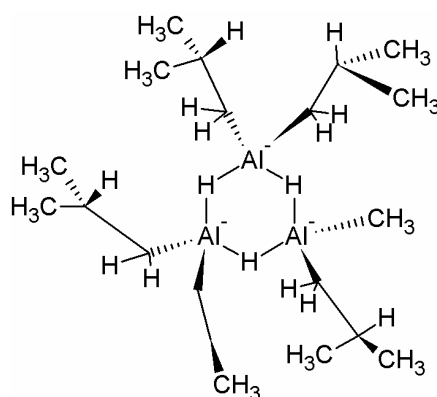
Como inconveniente, el TIBA es un líquido pirofórico, es decir, que reacciona violentamente con agua, y se debe manipular muy cuidadosamente, pero las técnicas correspondientes son bien conocidas y están regidas por normas de seguridad de fácil aplicación debido al ya mencionado uso industrial. Además el proceso que parte de  $\text{AlCl}_3$  requiere  $\text{H}_2$ , gas muy explosivo bajo ciertas condiciones y que también requiere seguir normativas de seguridad. Ambos procesos conllevan costes similares en lo que se refiere al gasto total.



**Figura 21. Estructura del tri-isobutilaluminio (TIBA)**

El mecanismo de disociación del TIBA para liberar los grupos isobutilos es bien conocido, ya que es un catalizador ampliamente empleado en la polimerización de olefinas<sup>142</sup>. Ocurre a través de la reacción de eliminación de los hidrógenos- $\beta$  de la molécula de TIBA cuya estructura se muestra en la figura 21.

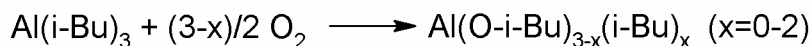
A temperaturas superiores a 50 °C, el TIBA pierde un grupo isobutilo y forma el compuesto hidruro de di-isobutilaluminio también conocido como DIBAH<sup>143</sup>. La presión de vapor de este compuesto es mucho menor a la del TIBA (0,01 Torr a 40 °C) porque existe un puente de hidrógeno trímero como se muestra en figura 22.



**Figura 22. Estructura del hidruro de di-isobutilaluminio (DIBAH)**

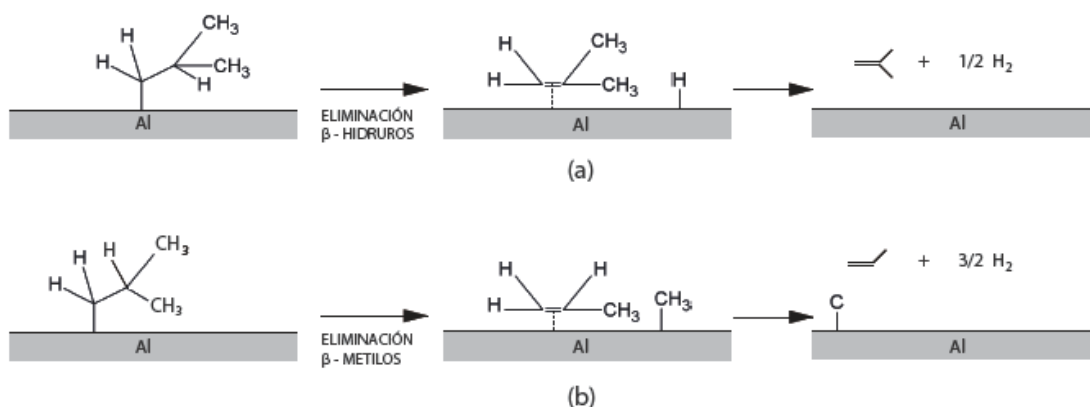
Cuando el recipiente del precursor o las tuberías se calientan a temperaturas de 40-50 °C para prevenir la condensación del TIBA, tiene lugar la formación de algo de DIBAH. La formación de este compuesto ocasiona una reducción de la reflectividad de las películas de Al debido a un incremento de la rugosidad de las mismas. Este efecto negativo se podría eliminar mediante la adición de isobutileno al gas de arrastre. Por encima de 200 °C, DIBAH reacciona ya para dar Al pero la mayoría de los procesos de MOCVD con TIBA emplean temperaturas aún superiores con el objetivo de obtener velocidades de reacción mayores.

El TIBA también reacciona con fuentes de oxígeno formando alcóxidos tal y como se muestra en la ecuación de la figura 23. Estos alcóxidos pueden ser volátiles y ser por tanto una fuente de contaminación de la película de Al. Este problema se puede eliminar con un sistema de destilación localizada aguas arriba de la zona de reacción o bien manteniendo el sistema aislado de cualquier fuente de oxígeno o aire trabajando con gases inertes y previniendo cualquier fuga en el sistema.



**Figura 23. Reacción del TIBA con oxígeno para formar alcóxidos**

La reacción química de pirólisis del TIBA ha sido estudiada por diferentes autores (ver figura 24).



**Figura 24. Mecanismo de disociación del TIBA en la superficie para formar Al mediante MOCVD: a) reacción de eliminación de los grupos β-hidruros por debajo de 327 °C y b) reacción de eliminación de los grupos β-metilo a mayores temperaturas.**

La descomposición del TIBA sobre la superficie de Al(100) y Al(111) tiene lugar a aproximadamente 200 °C para formar una película epitaxial de Al libre de carbono, además de hidrógeno e isobutileno. Ambos, el hidrógeno e isobutileno, se desorben de la película de Al sin interferir en la velocidad de reacción puesto que no es la etapa limitante. La velocidad de formación del isobutileno es de primer orden frente a la del TIBA. Tras la adsorción del TIBA en la superficie, cada uno de los grupos isobutilos participa en la velocidad de reacción determinando la reacción de eliminación del β-hidrógeno para liberar isobutileno y formar un enlace de hidrógeno en la superficie. Durante esta etapa de la reacción en ningún momento tiene lugar la desorción molecular del TIBA. Estudios también han observado que la velocidad del proceso en la superficie es 2-5 veces mayor sobre Al(111) que sobre el Al(100). A temperaturas superiores a 330 °C y 350 °C, para el Al(100) y Al(111) respectivamente, en la etapa de eliminación del grupo metilo de un ligante isobutilo se produce la incorporación de carbono a la superficie como se observa en la figura 30b.

## 1.5. NOVEDAD

El objetivo principal que se pretende conseguir con esta investigación es la obtención de recubrimientos que permitan la protección frente a la corrosión en dos casos. El primero es la protección de aceros de alta dureza en aplicaciones aeronáuticas que se vienen protegiendo mediante recubrimientos de cadmio y que por restricciones impuestas en el uso del cadmio es necesario investigar alternativas. Y segundo la protección de componentes de turbinas energéticas para frente a la corrosión a alta temperatura con el fin de maximizar su eficiencia térmica y reducir las paradas para mantenimiento.

De todos los recubrimientos empleados para servicio a altas temperaturas, los aluminuros son los más económicos y los de mayor sencillez en lo que a su procesamiento se refiere. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los aluminuros, tipificadas por la ductilidad y la resistencia a la fatiga térmica están limitadas a la inherente fragilidad de los aluminuros de níquel, hierro o cobalto, principales componentes de estos recubrimientos.

En el caso del reemplazo del cadmio durante los últimos 10 años se han evaluado numerosos candidatos para reemplazar el cadmio y aunque no ha surgido ninguno sólo como único candidato, sobre todo en el caso de los aceros de alta resistencia que son susceptibles a la fragilización por hidrógeno sufriendo daños durante el servicio, los recubrimientos de Al parecen tener las mejores perspectivas para ser el elegido. El aluminio tiene algunas ventajas respecto al cadmio, como, entre otras, su buena resistencia a la corrosión, proporciona protección galvánica o de sacrificio y presenta buena resistencia química a fluidos.

Para la consecución de este doble objetivo se desarrolló un procedimiento experimental para la obtención de recubrimientos base Al que protejan al material base pero sin modificar microestructuralmente dicho material de partida ni sus propiedades mecánicas.

Tal y como se ha comentado en este apartado de Introducción Teórica los recubrimientos de aluminio se han generado tradicionalmente mediante las técnicas de “pack cementation” o CVD convencional<sup>121</sup>.

La primera publicación que describe la cementación (“pack cementation”) es de 1911<sup>67</sup>. El proceso de “*pack cementation*” requiere “enterrar” los componentes en una mezcla de polvos de Al, un activador y un material inerte, la cual se calienta a temperaturas dentro del rango de 700-1100 °C bajo atmósfera inerte, para que se produzca la deposición del aluminio sobre la superficie de los componentes. Esta técnica es capaz de depositar superficies externas y cavidades internas cercanas a la superficie, pero no es capaz de recubrir cavidades internas muy largas o complejas. Además los recubrimientos resultantes de la cementación pueden presentar impurezas debido al contacto directo de los componentes con la mezcla de polvos, que son perjudiciales para la resistencia a la oxidación de estos recubrimientos. La cementación presenta otro problema que es la generación de gran cantidad de residuos, polvos desechados tras el proceso, que requieren tratamiento para minimizar su impacto medioambiental antes de ser retirados.

Hasta 1970 la cementación era el proceso que se empleaba de forma generalizada para realizar los recubrimientos de los álabes y vainas de las turbinas, a partir de este momento se comenzaron a desarrollar nuevas técnicas para realizar recubrimientos como la CVD<sup>74</sup>. El primer desarrollo comercial de la CVD fue para obtener recubrimientos de difusión en los años 50 para la mejora de la resistencia a la corrosión de los materiales de los motores aeronáuticos<sup>75</sup>.

El proceso de CVD convencional a partir de  $\text{AlCl}_3$  presenta gran capacidad de penetración y permitir recubrir la superficie interna de los canales de refrigeración de los álabes, pero también precisa temperaturas de trabajo elevadas, por encima de 700 °C. A pesar de esto, los recubrimientos obtenidos por CVD convencional suelen presentar cantidades residuales de Cl procedentes del precursor, las cuales no son beneficiosas para la resistencia a la oxidación y se generan residuos peligrosos. Además las altas temperaturas de deposición y la naturaleza reactiva de los gases  $\text{AlCl}_3$  hacen difícil el enmascarado de las piezas.

Ya en los últimos años también se han venido generando recubrimientos de Al mediante “*slurries*”. Los “*slurries*”<sup>2</sup> son suspensiones de Al en polvo, un aglutinante y un activador que se aplican mediante brocha o por rociado a temperatura ambiente. Posteriormente debe aplicarse un tratamiento térmico de difusión a 700 °C para generar el aluminuro, en el caso de la búsqueda de un recubrimiento protector para las turbinas energéticas. Esta técnica aunque es muy versátil y económica presenta el inconveniente de que no permite recubrir cavidades internas de difícil acceso.

Los recubrimientos de Al depositados por la técnica de “*Ion Vapour Deposition*” (IVD)<sup>22</sup>, fueron unos de los primeros que se plantearon para reemplazar el cadmio, especialmente en los pasadores aeroespaciales. IVD es un proceso relativamente costoso e incompatible con piezas de geometría complicada. El recubrimiento resultante era poroso y debía ser densificado por perdigoneado con perla de vidrio (en inglés “*shot peening*”) para mejorar su resistencia a la corrosión.

Otras técnicas como la implantación iónica y MOCVD son capaces de generar recubrimientos de Al a temperaturas relativamente bajas. El proceso de implantación iónica, que se emplea extensamente para recubrir herramientas, también se ha empleado en la industria aeroespacial para recubrir algunos componentes de los motores aeronáuticos. La mayor limitación de la implantación iónica es el poco espesor de los recubrimientos y además son difíciles de recubrir las superficies de geometría compleja debido a la poca accesibilidad.

Por su parte, la MOCVD, que se ha utilizado satisfactoriamente en la industria electrónica entre otras, para depositar aluminio sobre circuitos integrados, se empleó a mitad por de la década de los 70 para recubrir alabes de turbinas [Gill et al 1976]. Sin embargo, el proceso no se desarrolló comercialmente y no superó la etapa de desarrollo en el laboratorio. La Ingeniería Liburdi, tras un extenso estudio en 1985 de todas las alternativas para la generación de recubrimientos de Al, decidió abandonar la generación de recubrimientos de Al por la técnica de CVD a partir de  $\text{AlCl}_3$  para implementar la MOCVD. Diseñaron el proceso llamado LOM<sup>144</sup> a partir de precursores organometálicos para la generación de recubrimientos de aluminuros de Ni para la protección de álabes y pequeñas piezas aeronáuticas con las mismas propiedades que la CVD convencional, pero a temperaturas mucho más reducidas pudiendo enmascarar las piezas.

Como se observa, la mayoría de las técnicas utilizan una temperatura de trabajo elevada o bien no se pueden recubrir piezas complejas. Durante el proceso de deposición, estas altas temperaturas pueden inducir cambios microestructurales al material base. Estos cambios microestructurales afectan a sus propiedades mecánicas, en concreto a la resistencia a la fluencia en caliente para el caso de los aceros, que es un requerimiento fundamental que han de tener los materiales que formen parte de las turbinas de vapor supercríticas.



Dentro de las posibilidades que ofrece la Ingeniería de Superficies para depositar Al sobre la superficie de los materiales, se ha escogido para desarrollar este trabajo de investigación, la deposición química en fase vapor a partir de un precursor organometálico (MOCVD), por las ventajas que presenta de cara a su posible desarrollo industrial debido a su eficiencia energética por el empleo de temperaturas relativamente bajas y la posibilidad de recubrir internamente componentes que por otra técnica serían imposibles de recubrir. Por otro lado también se ha escogido esta técnica por la novedad que presenta su estudio y aplicación en los dos casos: para la protección de aceros de alta dureza en aplicaciones aeronáuticas que se vienen protegiendo mediante recubrimientos de cadmio y para la protección de componentes de turbinas energéticas para su protección frente a la corrosión a alta temperatura (las superaleaciones de Ni para mejorar su comportamiento frente a la oxidación a elevada temperatura y los aceros ferríticos para mejorar su resistencia a la oxidación en vapor a 650 °C), sin modificar microestructuralmente el material base de partida en dichos casos.

Esta novedad está fundamentada en la aplicación de recubrimientos a bajas temperaturas, que evitan el cambio microestructural del substrato, en particular en el caso de los aceros ferríticos y de alta resistencia, como ocurre con otras técnicas convencionales de aplicación de capas protectoras, como es el caso del “pack cementation” y la CVD convencional, y en la posibilidad de recubrir internamente piezas como por ejemplo los canales de refrigeración de los alabes de las turbinas de gas y aeronáuticas y conducciones del evaporador de centrales de generación de energía eléctrica que trabajan a elevadas temperaturas y también conectores e interior de trenes de aterrizaje en la aplicación de alternativas a los recubrimientos de cadmio.

## 2. OBJETIVOS

En este trabajo de investigación se presentaba un doble objetivo: por un lado optimizar la obtención de recubrimientos base aluminio mediante la técnica MOCVD, y por otro lado, evaluar el comportamiento de dichos recubrimientos para dos casos prácticos de protección de materiales frente a la corrosión mediante recubrimientos protectores. 1) El primer caso tiene lugar a temperatura ambiente: la corrosión de los aceros de alta dureza, empleados en la industria aeronáutica, protegidos por recubrimientos de cadmio y la necesidad del reemplazo de estos recubrimientos de cadmio debido a nuevas restricciones en materia de seguridad laboral y medioambiente. 2) El segundo caso aborda el problema de la corrosión a alta temperatura de los materiales empleados en las turbinas de aprovechamiento energético – tanto las turbinas de vapor y de gas de generación de energía eléctrica como las turbinas aeronáuticas –. Se plantean por tanto dos objetivos generales, uno para cada caso práctico:

**[1]** Generación y estudio de los recubrimientos de Al depositados por MOCVD como alternativa a los recubrimientos de cadmio, para aplicaciones del sector aeronáutico. Se persigue el fin de avanzar en la investigación en nuevos materiales aeronáuticos que cumplan con uno de los grandes retos que la industria tiene planteada en la actualidad, hacer compatible unos requisitos cada vez más exigentes en términos de fiabilidad, costes y eficiencia con una reducción del impacto que los mismos tienen en el medio ambiente.

**[2]** Generación y estudio de los recubrimientos de difusión tipo aluminuro obtenidos por MOCVD, para dos aplicaciones de corrosión a alta temperatura: (a) Protección frente a la corrosión en caliente de los componentes de las zonas calientes de las turbinas de gas y aeronáuticas, los cuales están sometidos a múltiples arrancadas y paradas sufriendo choques térmicos con relativa frecuencia. (b) Protección frente a la oxidación en vapor de los componentes de la zona de alta temperatura de las turbinas de vapor de generación de energía eléctrica.

La motivación de este estudio es diferente para cada caso. En el caso del reemplazo del cadmio se debe a las restricciones al uso del cadmio –incluso su eliminación– impuestas mediante Directivas de la Unión Europea. Esta prohibición no se ha hecho extensiva a la industria aeronáutica debido, principalmente, a la dificultad de satisfacer los elevados requerimientos de protección de determinados aceros, dadas las exigencias de seguridad que demanda el sector. No obstante, debido a la creciente preocupación por la salud y el medioambiente por la elevada toxicidad del cadmio y su impacto en la salud y en el medioambiente la industria aeronáutica desde hace años lidera e impulsa la investigación de alternativas.

Para el caso de las turbinas energéticas la del estudio reside en la necesidad de desarrollo de sistemas de protección que minimicen el coste que supone la rehabilitación de los componentes metálicos de las turbinas de gas y aeronáuticas y turbinas de vapor por las condiciones agresivas de operación y alarguen la durabilidad en servicio de los componentes. Además en el caso de las turbinas de vapor existe la necesidad medioambiental de incrementar la eficiencia térmica de las actuales plantas de generación de energía eléctrica de turbinas de vapor, aumentando la temperatura de operación a 600-650 °C, y además proporcionar un ahorro en el coste de la producción de energía.

Los objetivos de este trabajo de investigación se pueden resumir de la siguiente manera (figura 25):

### 2.1.1. Objetivos científico-técnicos

[1] Desarrollo y optimización de recubrimientos de aluminio alternativos a los de Cd mediante la técnica MOCVD, sobre sustratos de interés industrial (aceros de alta dureza).

[2] Desarrollo y optimización de recubrimientos de difusión tipo aluminuro mediante la técnica MOCVD y posterior tratamiento térmico, sobre sustratos de interés industrial (superalaciones base Ni para las turbinas aeronáuticas y de gas y aceros ferríticos para las turbinas de vapor).



Figura 25. Esquema general de los principales objetivos

### 2.1.2. Objetivos medioambientales

[1] Disminuir el impacto medioambiental y en la salud de los recubrimientos y tratamiento convencionales de forma que los recubrimientos de Al alternativos al Cd puedan cumplir, no sólo con la normativa vigente sino también con la emergente prevista, de tal manera que se pueda mantener la componente de sostenibilidad a largo plazo. Este objetivo supone desarrollar alternativas al cadmio que, además de cumplir con los requisitos económicos y técnicos, no presenten impacto sobre la salud de los trabajadores y ni sobre el medioambiente.

[2] Mejorar la eficiencia en el ciclo energético, y por tanto disminuir las emisiones contaminantes, de las plantas de generación energía eléctrica por vapor que operan a

una temperatura de 550°C aumentando las temperaturas de funcionamiento a 600°C-650°C.

### 2.1.3. Objetivos industriales y socioeconómicos

[1] Reemplazar el recubrimiento de cadmio electrolítico en aceros de alta resistencia por otro tipo de recubrimiento medioambientalmente aceptable que posea al menos unas propiedades similares (resistencia a la corrosión, adherencia, homogeneidad y estabilidad dimensional). Por otro lado, el recubrimiento alternativo no debería fragilizar ni disminuir la resistencia a la fatiga del material base por encima del actual cadmiado electrolítico.

[2] Desarrollar recubrimientos protectores para los componentes de las zonas calientes de las turbinas energéticas que permitan trabajar en condiciones agresivas de paradas y arranques y altas temperaturas de las turbinas aeronáuticas y de gas y aumentar la temperatura de operación a 600-650°C de las turbinas de vapor de generación de energía.

[3] Desarrollar procesos alternativos que permitan competir con los convencionales teniendo en cuenta que estos recubrimientos convencionales irán siendo cada vez más costosos como consecuencia de la normativa legal aplicables que, con el paso del tiempo, será cada vez más restrictiva y rigurosa.

[4] Ligado al objetivo anterior, evitar el excesivo gasto que conlleva la utilización de los recubrimientos actuales en cuanto a medidas de seguridad necesarias para su utilización y reciclado de residuos.

[5] Generar empleo mediante la creación de nuevas tecnologías de deposición de recubrimientos que serían aplicables tanto para la industria aeronáutica como para el resto de las industrias que se verán obligadas, por normativa, al uso de recubrimientos alternativos a los actuales.

## 2.1.4. Etapas de la investigación para el cumplimiento de los objetivos

Para la realización de la investigación se proponen cuatro etapas, tres de ellas dedicadas al proceso MOCVD y la obtención y caracterización de los recubrimientos protectores y la etapa final dedicada a la evaluación del comportamiento de los recubrimientos (figura 26):

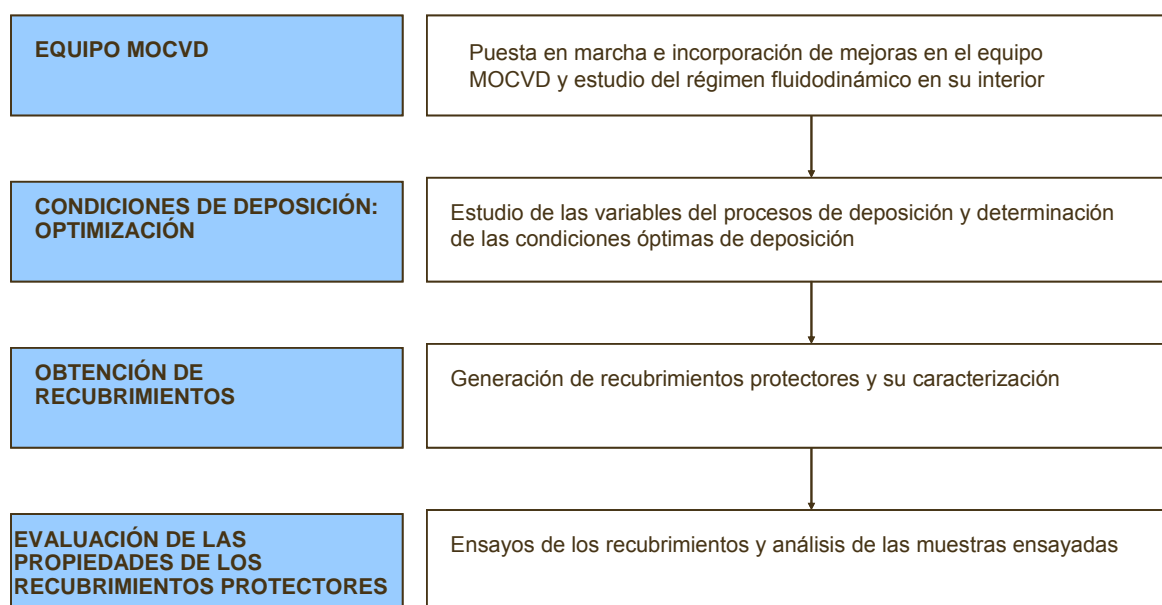


Figura 26. Esquema general de principales etapas de la investigación

[1] Puesta en marcha e incorporación de mejoras en el sistema MOCVD y estudio del régimen fluidodinámico.

[2] Estudio de las variables del proceso de deposición y determinación de las condiciones óptimas de deposición.

[3] Generación de recubrimientos protectores y caracterización de los mismos.

[4] Evaluación de las propiedades de los recubrimientos protectores.

La primera etapa se centra en la introducción de mejoras en el sistema de MOCVD, así como del estudio del régimen fluidodinámico dentro del reactor mediante la Dinámica de Fluidos Computacional.

La segunda etapa se centra en estudiar la influencia de las variables del proceso de deposición (temperatura y presión del proceso, caudal del precursor y concentración del mismo y tiempo de deposición) de los recubrimientos de aluminio con el fin de optimizar la calidad del mismo y obtener recubrimientos densos, adherentes y libres de impurezas. Para ello se realizan experimentos de deposición de Al sobre acero inoxidable AISI 304, sustrato de referencia para los ensayos de deposición de Al, y determinar así las condiciones óptimas de deposición.

En el caso de que la densidad del recubrimiento de Al obtenido no sea la necesaria para la aplicación en cuestión, como ocurre con el reemplazo del cadmio, se estudia la influencia de tratamiento posteriores sobre dicho recubrimiento, como densificación con proyección con perla de vidrio o aplicación de un sellante, para aumentar la resistencia a la corrosión.

La tercera etapa de la investigación se centra en la obtención de recubrimientos protectores de aluminio sobre los sustratos de interés comercial y caracterización de los mismos:

En el caso de reemplazo de cadmio se aplican recubrimientos de Al por MOCVD sobre aceros de alta dureza AISI 4340 seguido de un tratamiento posterior de aplicación de un sellante con el fin de sellar los poros y aumentar su resistencia a la corrosión.

Para la protección de turbinas energéticas se obtienen recubrimientos de difusión tipo aluminuro mediante deposición de Al por MOCVD y posterior tratamiento térmico, empleando como materiales base, la superaleación base Ni René 80 para las turbinas aeronáuticas y de gas, y el acero ferrítico P92 o P91 para las turbinas de vapor de generación de energía.

El objetivo práctico de las tres primeras etapas se resume en el completo conocimiento de las condiciones de operación de la técnica MOCVD. De esta manera, se podrán obtener recubrimientos protectores de calidad y espesor determinado sobre cada sustrato, ajustando, temperatura, presión, tiempo, velocidad de gases y dilución del precursor.

La última etapa de la investigación se centra en el análisis de las propiedades de los recubrimientos protectores realizando para ello una serie de ensayos a temperatura ambiente, en el caso del reemplazo de cadmio, y otra serie de ensayos a alta temperatura en la aplicación de protección de turbinas energéticas. Los mismos ensayos se han llevado a cabo sobre muestras cadmiadas, para el caso de la aplicación de reemplazo de cadmio, y sobre sustratos, en el caso de la aplicación de protección de componentes de turbinas energéticas, a fin de establecer criterios comparativos:

#### **[1] Reemplazo de cadmio**

- Determinación de la adherencia recubrimiento-sustrato mediante ensayo de doblado a 180°.
- Determinación de la compatibilidad con pinturas mediante ensayo de adherencia imprimación-recubrimiento con cinta adhesiva tanto en seco como en húmedo con incisión.
- Determinación de la resistencia a la corrosión del recubrimiento con y sin incisiones en cámara de niebla salina durante 1.000 h según norma ASTM B117.
- Determinación de la resistencia a la corrosión del recubrimiento con imprimación e incisión en cámara de niebla salina durante 3.000 h según norma ASTM B117.
- Determinación de la resistencia a la corrosión por líquidos mediante ensayo de inmersión en siete fluidos diferentes.
- Determinación de la resistencia a la humedad.
- Determinación de la resistencia a la corrosión galvánica.
- Medida de la conductividad eléctrica.
- Determinación de la resistencia a fatiga mediante ensayo de fatiga axial a temperatura ambiente con cuatro niveles de esfuerzo.
- Determinación de la resistencia a la fragilización por hidrógeno mediante ensayo de fragilización y re-fragilización por hidrógeno.
- Determinación de su comportamiento frente a la corrosión mediante medidas electroquímicas de impedancia electroquímica (EIS) y ensayo TAFEL.

#### **[2] Turbinas energéticas:**

- En el caso de turbinas de vapor de generación de energía:



- Determinación de su resistencia frente a la oxidación a alta temperatura mediante ensayo en atmósfera de vapor a 600 °C y 650 °C.
- Determinación de su resistencia frente a corrosión en caliente mediante ensayo en atmósfera de gases corrosivos sin y con deposición de escorias a 600 °C.
- Determinación de su resistencia a erosión mediante ensayo de erosión a temperatura ambiente con dos ángulos de impacto (90° y 45° )

En el caso de turbinas aeronáuticas y de gas de generación de energía se ha llevado a cabo el ensayo de oxidación cíclica en aire a 1.100 °C.

### 3.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se ha llevado a cabo en varias etapas (véase figura 27), diferenciadas entre sí, y en cada una de las cuales se han obtenidos unos resultados que se analizan en el apartado 4 de esta Tesis Doctoral:

- [1]** Puesta en marcha e incorporación de mejoras en el sistema MOCVD y estudio del régimen fluidodinámico.
- [2]** Estudio de las variables del proceso de deposición y determinación de las condiciones óptimas de deposición del recubrimiento de Al.
- [3]** Generación de recubrimientos protectores y caracterización de los mismos.
- [4]** Evaluación de las propiedades de los recubrimientos protectores.

La primera etapa se centra en la introducción de mejoras en el sistema de MOCVD, así como del estudio del régimen fluidodinámico dentro del reactor mediante el software FLUENT.

La segunda etapa se consiste en estudiar la influencia de las variables del proceso de deposición (temperatura y presión del proceso, caudal del precursor y concentración del mismo y tiempo de deposición) con el fin de optimizar la calidad de los recubrimientos de Al y obtener recubrimientos densos, adherentes y libres de impurezas.

La tercera etapa de la investigación se centra en la obtención de recubrimientos protectores de aluminio sobre los sustratos de interés comercial y caracterización de los mismos:

En el caso de reemplazo de cadmio se aplican recubrimientos de Al por MOCVD sobre aceros de alta dureza AISI 4340 seguido de un tratamiento posterior de aplicación de un sellante con el fin de sellar los poros y aumentar su resistencia a la corrosión.

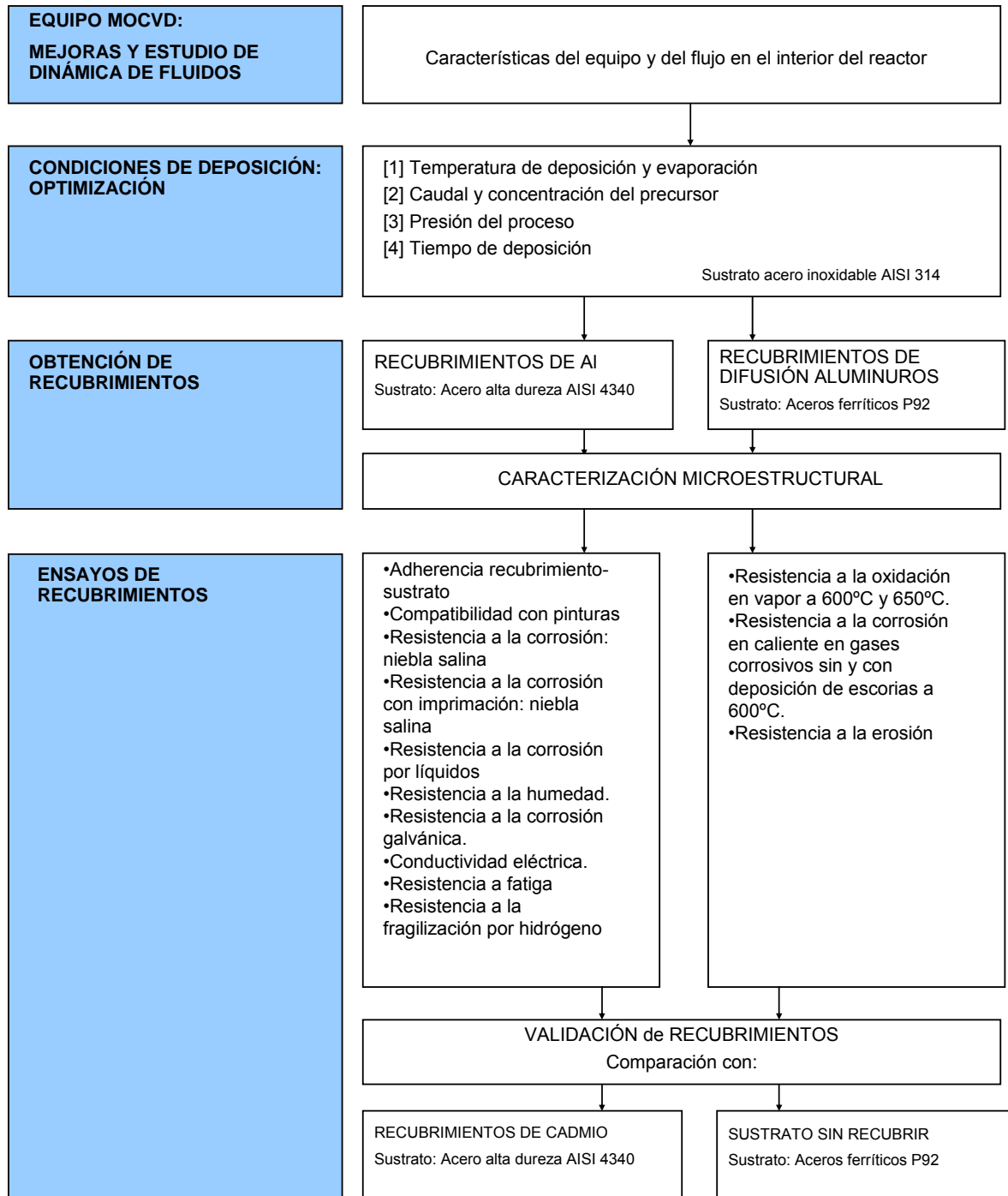


Figura 27. Esquema general del desarrollo experimental

Para la protección de turbinas energéticas se obtienen recubrimientos de difusión tipo aluminuro mediante deposición de Al por MOCVD y posterior tratamiento térmico, empleando como materiales base, la superaleación base Ni René 80 para las turbinas aeronáuticas y de gas, y el acero ferrítico P92 o P91 para las turbinas de vapor de generación de energía.

El objetivo práctico de las tres primeras etapas se resume en el conocimiento de las condiciones de operación de la técnica MOCVD. De esta manera, se podrán obtener recubrimientos protectores de calidad y espesor determinado sobre cada sustrato, ajustando, temperatura, presión, tiempo, velocidad de gases y dilución del precursor.

La última etapa de la investigación se centra en el análisis de las propiedades de los recubrimientos protectores realizando para ello una serie de ensayos a temperatura ambiente, en el caso del reemplazo de cadmio, y otra serie de ensayos a alta temperatura en la aplicación de protección de turbinas energéticas. Los mismos ensayos se han llevado a cabo sobre muestras cadmiadas, para el caso de la aplicación de reemplazo de cadmio, y sobre sustratos, en el caso de la aplicación de protección de componentes de turbinas energéticas, a fin de establecer criterios comparativos.

### 3.1. MATERIALES Y GASES

A continuación se detallan los distintos materiales y gases empleados en las etapas del desarrollo experimental

#### 3.1.1. Sustratos

Los materiales sustrato seleccionados para el estudio, fueron de acuerdo a su uso en la industria en las aplicaciones que aquí se tratan. Primero se seleccionó el acero inoxidable AISI 304 (S30400), como sustrato de referencia en las deposiciones, para los ensayos de deposición de Al por MOCVD, con el fin de optimizar el recubrimiento.

Luego se seleccionó un acero al carbono de alta resistencia el AISI 4340 para el estudio de la aplicación de los recubrimientos de Al depositados por MOCVD en el reemplazo de los recubrimientos de cadmio en la industria aeronáutica. Este acero es muy empleado en la industria aeronáutica debido a que es uno de los mejores aceros para mecanizar por su alto contenido de aleación, posee una excelente y profunda templabilidad, buena tenacidad y ductilidad y por su elevada resistencia a la tensión puede usarse en piezas sujetas a severos esfuerzos.

En la aplicación de los recubrimientos de difusión de Al depositados por MOCVD para protección frente a la corrosión a alta temperatura se seleccionó la superaleación base Ni Rene 80, para el caso de componentes de turbinas de gases y aeronáuticas, y los acero ferríticos P92 y P91, para el caso de los componentes de una planta de vapor de generación de energía.

A continuación se describe brevemente algunas de las características de los materiales seleccionados. La composición química de los mismos se muestra en la tabla 13.

#### 3.1.1.1. Acero inoxidable AISI 304

Tiene buenas propiedades para el conformado y el soldado. Se puede usar para aplicaciones de embutición profunda, de doblado y de corte. Tiene buenas características para la soldadura, no requiere recocido tras la soldadura para que se desempeñe bien en una amplia gama de condiciones corrosivas. La resistencia a la corrosión es óptima, excediendo al tipo 302 en una amplia variedad de ambientes corrosivos incluyendo productos de petróleo calientes o con vapores de combustión de gases. Tiene excelente resistencia a la corrosión en servicio intermitente hasta 870 °C y en servicio continuo hasta 925 °C. No se recomienda para uso continuo entre 425 – 860 °C pero se desempeña muy bien por debajo y por encima de ese rango. Sus usos son muy variados, se destacan los equipos para procesamiento de alimentos, enfriadores de leche, intercambiadores de calor, contenedores de productos químicos, tanques para almacenamiento de vinos y cervezas, partes para extintores de fuego. Estas aleaciones pueden considerarse como las más ampliamente empleadas gracias a sus propiedades<sup>145</sup>.

- [1] Resistencia a la corrosión, en diversos ambientes.
- [2] Prevención de productos contaminantes.
- [3] Resistencia a la oxidación.
- [4] Fácil fabricación.
- [5] Apariencia.
- [6] Fácil limpieza.
- [7] Elevada resistencia y bajo peso.
- [8] Buena resistencia y comportamiento a bajas temperaturas.
- [9] Posibilidad de conformar fácilmente y adaptarse a todo tipo de formas.

Cada aleación presenta una excelente combinación de resistencia a la corrosión y alta conformabilidad. Esta combinación de propiedades es la razón que justifica su uso tan extendido (la mitad de la producción de aceros inoxidable en Estados Unidos corresponde precisamente a este tipo de aceros). Dentro de todos ellos es precisamente el 304 el que se produce en mayor extensión seguido del 304L. Los tipos 302 y 305 se emplean en menor medida. Estos aceros se presentan en numerosas de formas como pueden ser hojas, tiras, láminas y tubos. En cualquiera de los casos pueden emplearse en todo tipo de industrias.

#### 3.1.1.2. Acero de alta resistencia AISI 4340

Es un acero aleado cromo-níquel-molibdeno que contiene 0,4 %C, suministrado por la empresa Corus de Reino Unido. Se utiliza generalmente en la fabricación de piezas que requieren una buena combinación entre dureza y tenacidad. Tiene una gran cantidad de usos en la fabricación de ejes, flechas, diferenciales, cigüeñales, bielas, flechas de cardán, engranes, dados, etc. Para la industria automotriz y aviación para las partes estructurales del ensamblaje de alas, fuselaje, tren de aterrizaje y ejes para hélices de aviones, donde la dureza y la resistencia mecánica son aspectos críticos de diseño. Así mismo con este acero se puede fabricar una gran variedad de piezas para uso en trabajo pesado. A continuación se describen sus propiedades<sup>146</sup>:

- [1]** Conserva la dureza y resistencia a alta temperatura.
- [2]** Mejora la resistencia al desgaste de la superficie endurecida y la tenacidad del núcleo.
- [3]** Tienen alta templabilidad hasta en medidas grandes.
- [4]** Son menos susceptibles la fragilización, debido al revenido, lo que permite recocerlo a altas temperaturas para eliminar tensiones.
- [5]** Altamente resistente a la tracción, torsión y a cambios de flexión.
- [6]** Puede utilizarse para trabajo en caliente ( $T^a < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- [7]** Insensible al sobrecalentamiento en el forjado y libre de propensión a rotura de revenido.

Este material se ha sometido a tratamiento térmico de templado hasta 260-280 Ksi para aumentar su dureza a 600-700 Vickers (60 Rockwel C) y obtener estructura totalmente martensítica.

### 3.1.1.3. Superalación base Ni Rene 80

Rene 80 es una superaleación base Ni que se emplea con frecuencia para usos de alta temperatura, sobre todo para álabes y paletas en turbinas de gas y aeronáuticas. Durante el servicio los componentes críticos de dichas turbinas sufren exposición a altas temperaturas y ciclos térmicos que originan la degradación de los mismos. Estas condiciones de trabajo disminuyen drásticamente la vida de servicio de las secciones rotativas que están localizadas cerca de la entrada caliente de gas.

Esta aleación contiene Cr y Co con elementos como Al y Ti que actúan como fase  $\gamma'$  de precipitados duros y W y Mo en disolución. Presenta un excelente comportamiento a fluencia en caliente hasta 1035 °C combinado su elevada temperatura de ductilidad, alta resistencia a la corrosión y buena estabilidad<sup>147</sup>.

### 3.1.1.4. Aceros ferríticos P91 y P92

Los aceros ferríticos con unas cantidades de cromo en su composición en el intervalo del 9-12% en peso, son la clase de materiales utilizados por excelencia en componentes de plantas de producción energética y otras aplicaciones que exijan el mantenimiento de las propiedades mecánicas del material durante su vida en servicio. En general, estos aceros han sido desarrollados con el principal objetivo de maximizar el límite de rotura por fluencia en caliente. Sus aplicaciones son más extensas que las de meramente materiales estructurales en las plantas de generación de energía. Son usados, o se ha considerado su uso en la industria química y petroquímica, turbinas de gas, industria aeronáutica y aeroespacial, plantas eléctricas y en componentes de reactores de fisión y fusión nuclear.

Los aceros ferríticos P91 y P92 basan sus buenas propiedades en la adición de apreciables contenidos de elementos de aleación y la aplicación de un adecuado tratamiento térmico. Los aceros con porcentajes de cromo entorno al 4% muestran un retraso en el ablandamiento que se produce al incrementar la temperatura de revenido o de trabajo. Sin embargo, aquellas que poseen cromo superior al 8%, y más aún si además se ha añadido molibdeno hasta un 1% y pequeñas cantidades de vanadio, presentan el fenómeno conocido como dureza secundaria. En estos aceros un aumento de la temperatura de operación, o de revenido, provoca una paulatina

disminución de la resistencia hasta que se alcanza la temperatura de 400°C, punto en el cual la tenacidad se invierte. Un aumento de la temperatura no sólo no provoca una disminución de la resistencia sino que ésta incluso aumenta. Se llega a un máximo, que depende de la composición química del acero, a partir del cual ulteriores aumentos de la temperatura conducen a notables disminuciones de resistencia. La razón de este aumento de dureza hay que buscarlo en la precipitación de los carburos de los mencionados elementos en el curso del tratamiento de revenido. Por tanto, para lograr las máximas prestaciones de estos aceros es necesario someterles a este tipo de tratamiento térmico. La adición de niobio al acero, contribuye apreciablemente a la mejora de sus propiedades a temperatura elevada al ser un elemento con una fuerte tendencia a formar carburos muy estables del tipo NbC. Sin embargo, precisamente por esta tendencia la temperatura de austenitización debe incrementarse para garantizar que el carbono entra en solución sólida en la austenita de forma que tras su transformación en bainita o martensita se endurezca en el curso del revenido.

El acero ferrítico P91<sup>148,149</sup> fue suministrado por la empresa Alstom. Es un acero 9% Cr desarrollado inicialmente por la compañía japonesa “*Nippon Steel Corporation*”. Su estructura se compone por placas de martensita con una dispersión de carburos  $M_{23}C_6$  precipitados durante el templado. Estos precipitados se encuentran tanto en los límites de grano como en la matriz. También precipitan otro tipo de compuestos, como los carbonitruros de niobio, Nb(C,N) y nitruros, como los de vanadio, V. Los compuestos de niobio y vanadio son beneficiosos para mejorar la resistencia a la fluencia en caliente (“*creep*”)<sup>150,151,152</sup>.

P92. Este acero también es del tipo 9% Cr, y con una microestructura martensítica similar al P91, donde también aparecen los precipitados descritos en el caso del acero P91. También ha sido desarrollado por la compañía japonesa “*Nippon Steel Corporation*”, bajo la designación NF616<sup>153</sup>, pero es suministrado además por compañías europeas, como la Vallourec-Manessman<sup>154</sup>. La principal diferencia de este sustrato con el acero P91 es la sustitución de parte del molibdeno introducido como elemento aleante por el elemento wolframio, el cual precipita en forma de fases Laves en la matriz a elevadas temperaturas<sup>155</sup>. La introducción del wolframio hace que el comportamiento mecánico a elevadas temperaturas se vea mejorado con respecto al P91, ya que la resistencia a la fluencia en caliente se ve incrementada. Pero este cambio en los elementos de aleación provoca una mayor degradación del material durante su vida en servicio, como consecuencia de procesos de oxidación en presencia de vapor de agua a elevadas temperaturas. El sustrato P92 se utilizó para



algunos de los ensayos en sustitución al P91 debido a que se finalizó el stock del P91 y se consideró que no se producirían diferencias significativas en los ensayos empleando uno u otro sustrato.

% Peso	Fe	Ni	Cr	Co	Ti	Mn	Si	N	C	V	Mo	Al	Otro
<b>AISI 304</b>	66-71	8-10,5	18-20	-	-	2,00	0,75	0,10	0,07	-	-	-	-
<b>AISI 4340</b>	95,65	1,80	0,90	-	-	0,70	0,30	-	0,40	-	0,25	-	P, S,
<b>René 80</b>	0,10	60,5	13,4	9,45	4,77	-	-	-	0,16	-	4,11	2,12	C, B,
<b>P92</b>	87,69	0,06	9,07	-	-	0,47	0,02	-	0,12	0,19	0,46	-	-
<b>P91</b>	88,31	0,38	9,20	-	-	0,50	0,40	-	0,09	0,22	0,90	-	-

Tabla 14. Tabla con composición en % en peso de los sustratos acero inoxidable AISI 304, acero de alta dureza AISI 4340, aleación base Ni René 80 y aceros ferríticos P91 y P92.

### 3.1.1.5. Preparación superficial de las muestras

Se preparó la superpie de las probetas mecanizadas a las dimensiones de ensayo, las cuales se detallarán más adelante. Las muestras de acero de alta dureza AISI 4340 se sometieron a granallado con corindón con tamaño de grano comprendido en 53-62 micras, mientras que las muestras de Rene 80, P91 y P92 se desbastaron con papel de SiC hasta un acabado de 120 micras – en ensayos preliminares se comprobó que el chorreado deja algunos residuos en la superficie del material que ejercen una influencia negativa en la calidad del recubrimiento y en proceso de difusión entre recubrimiento de Al y sustrato por lo que se optó por el desbastado con papel de SiC.

Posteriormente todas las muestras se desengrasaron con acetona en un baño de ultrasonidos durante varios minutos. Tras la limpieza se midieron las dimensiones finales con un calibre y se pesaron.

### 3.1.2. Probetas cadmiadas

La empresa ITP suministró probetas del sustrato 4340 cadmiadas según la norma AMS QQ-P-416<sup>156</sup>, tipo II, Clase 1, con espesores de 13 - 15  $\mu\text{m}$  sobre una capa de Ni, denominada capa de anclaje. Al proceso de cadmiado le siguió un tratamiento de deshidrogenación, que se debía realizar en las 4 horas posteriores desde el término del proceso electrolítico, que consistió en someter a las muestras durante 8 horas a tratamientos térmicos de  $190\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y dejar enfriar a  $T^{\text{a}}$  ambiente. Para una mejor protección a la corrosión, dichas muestras se sometieron a un tratamiento de cromatado que consistió en sella el recubrimiento con soluciones crómicas que generan una fina capa de color amarillo verdoso iridiscente.

### 3.1.3. Precursor organometálico

El precursor organometálico empleado para la deposición de películas de Al de alta calidad ha sido el TIBA ( $\text{Al}(\text{iso-butil})_3$  o tri-iso-butil-aluminio) suministrado por la empresa Albermale, Texas<sup>141</sup>. Es un líquido incoloro y pirofórico a temperatura ambiente, reacciona violentamente con agua y puede inflamarse espontáneamente. Presenta una presión de vapor muy baja, aproximadamente 127 Pa a temperatura ambiente, siendo un compuesto inestable por lo que es necesario un correcto almacenamiento para evitar que se descomponga. La temperatura de deposición es muy baja, 250-350  $^{\circ}\text{C}$  y la película de Al que se obtiene presenta una pureza muy alta.

### 3.1.4. Gas inerte

Se empleó como gas inerte Argón seco, suministrado por la empresa Praxair, de muy alta pureza (99,99999%) para asegurar su bajo contenido en agua debido a la peligrosa propiedad del precursor de ser pirofórico. Este gas inerte que cumplía tres funciones:

- [1] Como gas de arrastre para el transporte del precursor hasta el interior del reactor
- [2] Para tener un sistema bajo atmósfera inerte y evitar así la reacción de los gases reactivos con la atmósfera de aire.

[3] Para la dilución del precursor.

### 3.1.5. Producto para limpieza del sistema MOCVD

El compuesto empleado para la limpieza de las conducciones tras un ensayo de deposición debe ser un hidrocarburo alifático o un hidrocarburo aromático seco, libre de humedad. No se deben emplear disolventes que contengan oxígeno en su estructura molecular, como por ejemplo alcoholes, ésteres, etc.

El disolvente orgánico seleccionado fue el xileno, mezcla de isómeros seco (máx. 0,005 % de agua) de 98,5 % de pureza suministrado por la empresa Panreac.

## 3.2. SISTEMA MOCVD: características y mejoras aplicadas

El sistema a escala piloto diseñado por INTA, cuyo esquema se puede ver en la figura 28, empleado en la generación de los recubrimientos de aluminio, se encuentra constituido por seis componentes esenciales:

- Evaporador.
- Reactor
- Sistema de recuperación de efluentes.
- Sistema de calentamiento del reactor: horno, medida y control de la temperatura.
- Equipo de vacío
- Sistema de control

### 3.2.1. Sistema de transporte de gases

Para el sistema de transporte de gases se emplearon conducciones y sistemas de regulación con caudalímetros calibrados.

El precursor en estado líquido se filtra para eliminar las posibles impurezas o sólidos que pudieran atascar los dispositivos de control y medición. Un vez filtrado se

introduce en el sistema mediante empuje con un gas de arrastre y controlando su flujo ( $Q_{TIBA}$ ). El gas de arrastre seleccionado es el argón.

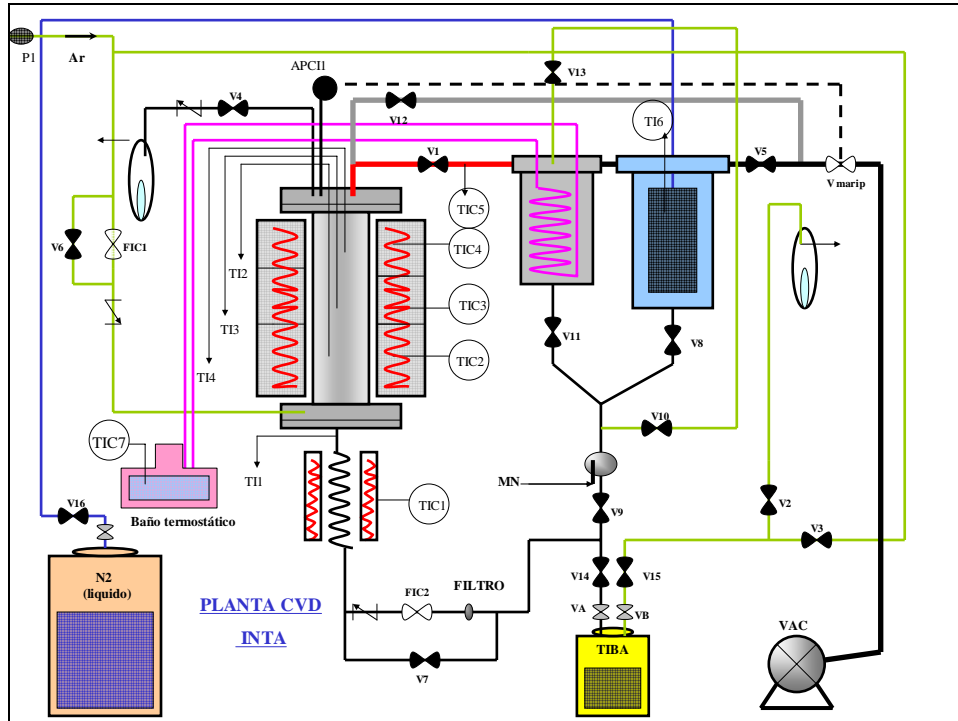


Figura 28. Esquema del sistema MOCVD

### 3.2.2. Sistema de evaporación

El precursor en estado líquido se introduce en un evaporador en forma de espiral calentado por un horno independiente hasta una temperatura ( $T_v$ ) superior a la temperatura de evaporación del precursor. El precursor en fase vapor se introduce dentro del reactor, con unas dimensiones de 180 mm de diámetro y 500 mm de alto, donde se descompone para dar lugar a la deposición de aluminio sobre las muestras que se han colocado en el interior del mismo.

### 3.2.3. Reactor

El reactor de deposición de aluminio seleccionado es de pared caliente y el material de construcción es acero inoxidable. Se ha elegido este tipo de reactor porque presenta la ventaja de que permite un mejor control de la temperatura, aunque como inconveniente ocurre que la deposición tiene lugar en cualquier zona del reactor, tanto en las paredes como en la superficie de las muestras a recubrir. Por esta razón las paredes del reactor requieren una limpieza periódica, que se realiza anualmente.

### 3.2.4. Sistema de recuperación de efluentes

A la salida del reactor hay un sistema de recuperación de efluentes que se compone de un condensador y una trampa criogénica.

El primero se emplea para recuperar el precursor que no ha reaccionado y recircularlo a su depósito de almacenamiento para volver a emplearlo en otras deposiciones. Se mantiene a una temperatura de 7 °C mediante la circulación de un refrigerante por una camisa externa.

En la trampa criogénica se recupera uno de los subproductos de reacción (isobutileno) para después eliminarlos a atmósfera. Debido a que los subproductos de reacción son muy volátiles a temperatura ambiente la trampa criogénica se enfría con nitrógeno líquido hasta temperaturas muy bajas, de -160°C, para mantener el compuesto almacenado en estado sólido. En este trabajo de investigación la cantidad de subproducto recuperada es muy pequeña, por lo que no se almacena para darle una salida comercial, pero esta opción sería posible en el caso de este mismo sistema a escala industrial.

Tras finalizar todo el proceso de deposición se limpian las conducciones con el disolvente orgánico xileno y después se purgaron todas las conducciones con argón. El residuo de TIBA y xileno se eliminó en el depósito de residuos orgánicos no clorados.

### 3.2.5. Sistema de calentamiento del reactor

Para la calefacción del reactor hasta la temperatura de deposición ( $T_d$ ), otra variable de proceso a optimizar, se empleó un horno de tres zonas que permite una mayor zona de trabajo (zona isoterma) porque se controlan independientemente. Además se puede alcanzar hasta 1.000 °C de forma este mismo sistema se podría emplear para depositar otros materiales por MOCVD.

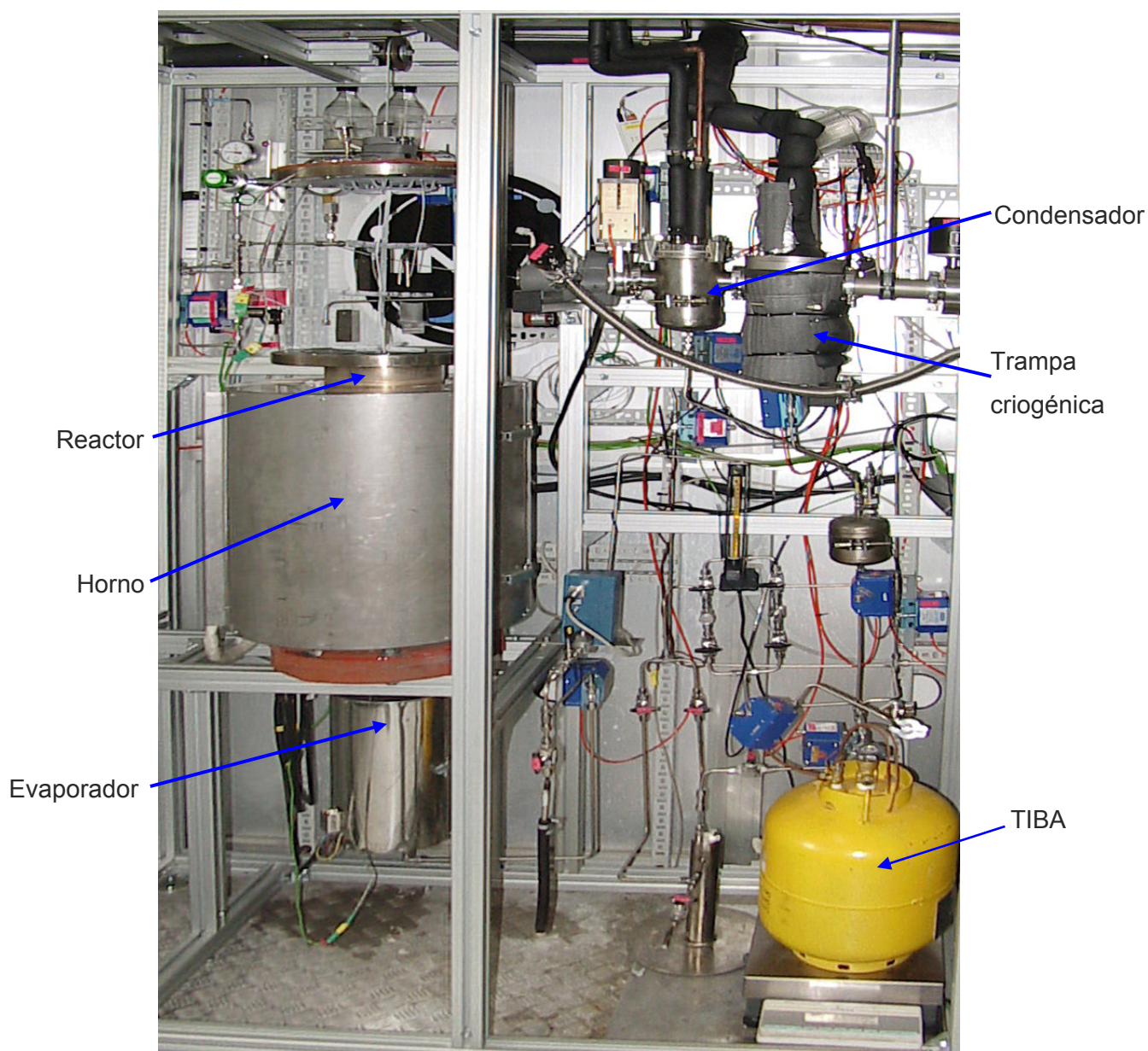


Figura 29. Fotografía del sistema MOCVD del INTA

Se dispusieron termopares tipo K en diferentes posiciones dentro del reactor para la detección de la temperatura en cada zona del reactor con el fin de conseguir una temperatura de trabajo uniforme en la zona de trabajo del reactor.

### 3.2.6. Sistema de vacío

El sistema trabaja en vacío, a presiones de 0.1-100 mbar. El sistema de vacío consta de una bomba de vacío rotativa, un manómetro de capacitancia colocado en la parte superior del reactor para medir la presión. La presión (**P**) es por tanto otra variable de proceso a optimizar, que se puede regular mediante una válvula de mariposa situada a la salida del reactor.

### 3.2.7. Sistema de control

Además de los distintos sistemas ya explicados que componen la MOCVD, existe también un sistema de control, cuya finalidad es conseguir, mediante la manipulación de las variables de control, un dominio sobre las variables de salida, de modo que estas alcancen unos valores prefijados (consigna).

Un sistema de control ideal debe ser capaz de conseguir su objetivo cumpliendo los siguientes requisitos:

1. Garantizar la estabilidad y, particularmente, ser robusto frente a perturbaciones y errores en los modelos.
2. Ser tan eficiente como sea posible, según un criterio preestablecido. Normalmente este criterio consiste en que la acción de control sobre las variables de entrada sea realizable, evitando comportamientos bruscos e irreales.
3. Ser fácilmente implementable y cómodo de operar en tiempo real con ayuda de un ordenador.

Los elementos básicos que forman parte de un sistema de control y permiten su manipulación son los siguientes:

1. Sensores. Permiten conocer los valores de las variables medidas del sistema. Los sensores empleados fueron diferentes termopares tipo K para medir la temperaturas de deposición y evaporación del precursor TIBA, un sensor de presión capacitivo para medir la presión total del sistema, y sendos caudalímetros másicos para los caudales de TIBA y el gas inerte argón

2. Controlador. Utilizando los valores determinados por los sensores y la consigna impuesta, calcula la acción que debe aplicarse para modificar las variables de control en base a cierta estrategia. En el sistema de MOCVD del INTA se implantó un sistema de control automático que se manejaba mediante un software informático denominado Adkir. La planta a su vez tiene la posibilidad del control manual de todos los dispositivos.

3. Actuador. Es el mecanismo que ejecuta la acción calculada por el controlador y que modifica las variables de control. En este caso son las diferentes válvulas que actúan sobre los caudales de TIBA y del gas inerte, así como sobre la presión y las resistencias térmicas para modificar las temperaturas del interior del reactor y del evaporador.

### 3.3. PLANIFICACIÓN DE ENSAYOS REALIZADOS

En este apartado se detallan los diferentes ensayos realizados para este trabajo de investigación:

**[1]** Primero se llevaron a cabo ensayos de optimización de la condiciones de deposición de las películas de Al por MOCVD modificando las variables de proceso para estudiar su influencia en el recubrimiento y optimizar la calidad de la película de Al.

**[2]** Una vez optimizado el recubrimiento de Al se procedió a realizar los ensayos de generación de recubrimientos sobre los sustratos de interés y su caracterización. Por un lado, en la aplicación del reemplazo del cadmio, se estudió la influencia del espesor del recubrimiento de Al y la aplicación de un tratamiento superficial sobre el mismo. Por otro lado, en la aplicación a alta temperatura, las muestras recubiertas se con Al se sometieron las muestras recubiertas a diferentes tratamientos térmicos de difusión, en función de la aleación, para generar el recubrimiento protector tipo aluminuro.



[3] A continuación se sometieron las muestras a diversos ensayos en función de la aplicación.

[4] Por último se procedió al análisis de los recubrimientos ensayados mediante diferentes técnicas metalográficas y caracterización de difracción por rayos X.

### 3.4. ENSAYOS PARA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al

Se optimizó a calidad de las películas de Al depositadas por MOCVD sobre acero inoxidable AISI 304 mediante el estudio de la influencia de las diferentes variables del proceso en la calidad del recubrimiento:

[1] **Temperatura de deposición** ( $T_d$ ): la reacción de descomposición o pirolisis del TIBA ocurre a 257 °C y temperaturas superiores<sup>142</sup>, por lo que se varió la temperatura de deposición entre 270 °C y 300 °C, aunque no se descarta ampliar el rango de temperatura a 250-320 °C para futuros estudios.

[2] **Temperatura de evaporación del precursor** ( $T_v$ ): La temperatura del horno del evaporador se varió entre 180 °C y 230 °C, aunque la presión de vapor del TIBA es aproximadamente de 13 mbar a 90°C y de 1.3 mbar a 40 °C<sup>141</sup>. La razón de fijar un rango de temperaturas mucho mayor al necesario para simplemente evaporar el TIBA, fue para acondicionar su temperatura a la temperatura de deposición, ya que se conduce directamente del evaporador al reactor.

[3] **Presión** ( $P$ ): El sistema MOCVD permite trabajar en un rango de vacío que va desde 0.1 mbar a 100 mbar. Al trabajar a bajas presiones se favorece la etapa de difusión y por tanto favorece la obtención de recubrimientos homogéneos en geometrías complejas. Por esta razón se fijó el rango de presión total del sistema desde el máximo vacío hasta 5 mbar. En el caso de que se trabaje a máximo vacío no quiere decir que la presión del sistema sea 0,1 mbar, porque a medida que se produce la reacción de descomposición del TIBA, aumenta la presión a valores de 0.5 mbar o incluso 1 mbar.

**[4] Caudal de TIBA ( $Q_{TIBA}$ ):** El caudal de TIBA en estado líquido se varió entre 1,5 y 8 ml/min. Estos valores se han elegido experimentalmente, ya que a caudales muy altos de precursor, se comprobó que el sistema no era capaz de evacuar el precursor no reaccionado y los subproductos de reacción, originándose una inundación del reactor con los productos.

**[5] Caudal de argón ( $Q_{Ar}$ ):** El sistema permite introducir en el reactor el gas inerte argón simultáneamente con el reactivo TIBA. Se realizaron experimentos para estudiar la influencia de la dilución de la concentración de TIBA gaseoso en el reactor con el argón, con valores de caudal de argón de 100 ml/min.

En el presente trabajo se ha tratado de realizar una combinación de las diferentes variables para llegar a una optimización del recubrimiento: alta densidad, buena adherencia y espesor uniforme.

En la tabla 15 se muestran las diferentes combinaciones de las variables de proceso para cada ensayo realizado. Se tomó como referencia el ensayo de deposición nº 1, a partir del cual se fueron modificando las variables de proceso para estudiar su influencia en el recubrimiento de Al resultante.

Nº Ensayo de Deposición	Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	Q <sub>Ar</sub> (ml/min)
1	Ensayo de referencia	180	300	0,5 - 1	3	0
2	Mayor Tv	230	300	0,5 - 1	3	0
3	Menor Td	180	275	0,5 - 1	3	0
4	Menor Qtiba	180	300	0,5 - 1	1,5	0
5	Mayor Qtiba	180	300	0,5 - 1	8	0
6	Mayor Qtiba y menor Td	180	275	0,5 - 1	8	0
7	Mayor Qtiba y mayor P	180	300	5	8	0
8	Dilución con Ar	180	300	0,5 - 1	3	100

Tabla 15. Ensayos de deposición de Al por MOCVD realizados para estudio de la influencia de las variables del proceso.

El tiempo de deposición no fue considerado como variable de proceso, debido a que su influencia recae sobre el espesor del recubrimiento, el cual, si fuera insuficiente, se podría incrementar sometiendo la muestra a un nuevo ensayo de deposición, ya que se trata de un proceso que opera en discontinuo. La duración de la deposición en todos los ensayos fue de 30 minutos. Las muestras empleadas para estos ensayos de optimización de las condiciones de deposición son de acero inoxidable AISI 304 y presentan unas dimensiones aproximadas de 20 x 15 x 0,5 mm.

### 3.4.1. Procedimiento para la realización de ensayos de deposición

En todos los ensayos de deposición realizados se siguen la misma metodología de trabajo, de tal modo que se ajustan las condiciones de operación para obtener el recubrimiento deseado.

La metodología sigue los siguientes pasos (figura 30):

- [1]** Introducción de las muestras dentro del reactor, que previamente se han desengrasado, medido y pesado. Se cierra el reactor y se comprueba que no haya fugas en todo el sistema.
- [2]** Comprobación de que la extracción se ha encendido, se ha recargado el depósito de nitrógeno y se ha encendido el baño de refrigeración del condensador.
- [3]** Limpieza del sistema MOCVD mediante etapas alternativas de circulación de argón por las conducciones y el interior del reactor y de activación de bomba de vacío en todo el sistema.
- [4]** Calentamiento del sistema de activación del precursor hasta la temperatura de evaporación y del reactor hasta la temperatura de deposición.
- [5]** Apertura del depósito de TIBA, para su introducción dentro del reactor mediante el gas de arrastre con un determinado caudal. Una vez transcurrido el tiempo de deposición se detiene la entrada de TIBA dentro del reactor.
- [6]** Recuperación del precursor que no ha reaccionado y almacenamiento en el depósito de TIBA y eliminación de los subproductos de reacción a través de los frascos lavadores de neutralización.

[7] Limpieza de las conducciones con el disolvente orgánico xileno y después se purgaron todas las conducciones con argón. Eliminación del residuo de TIBA y xileno en el depósito de residuos orgánicos no clorados

[8] Enfriamiento del sistema hasta temperatura ambiente y apertura del reactor para descarga de las muestras.

Se pesan las probetas y se guardan individualmente en bolsas previamente identificadas.

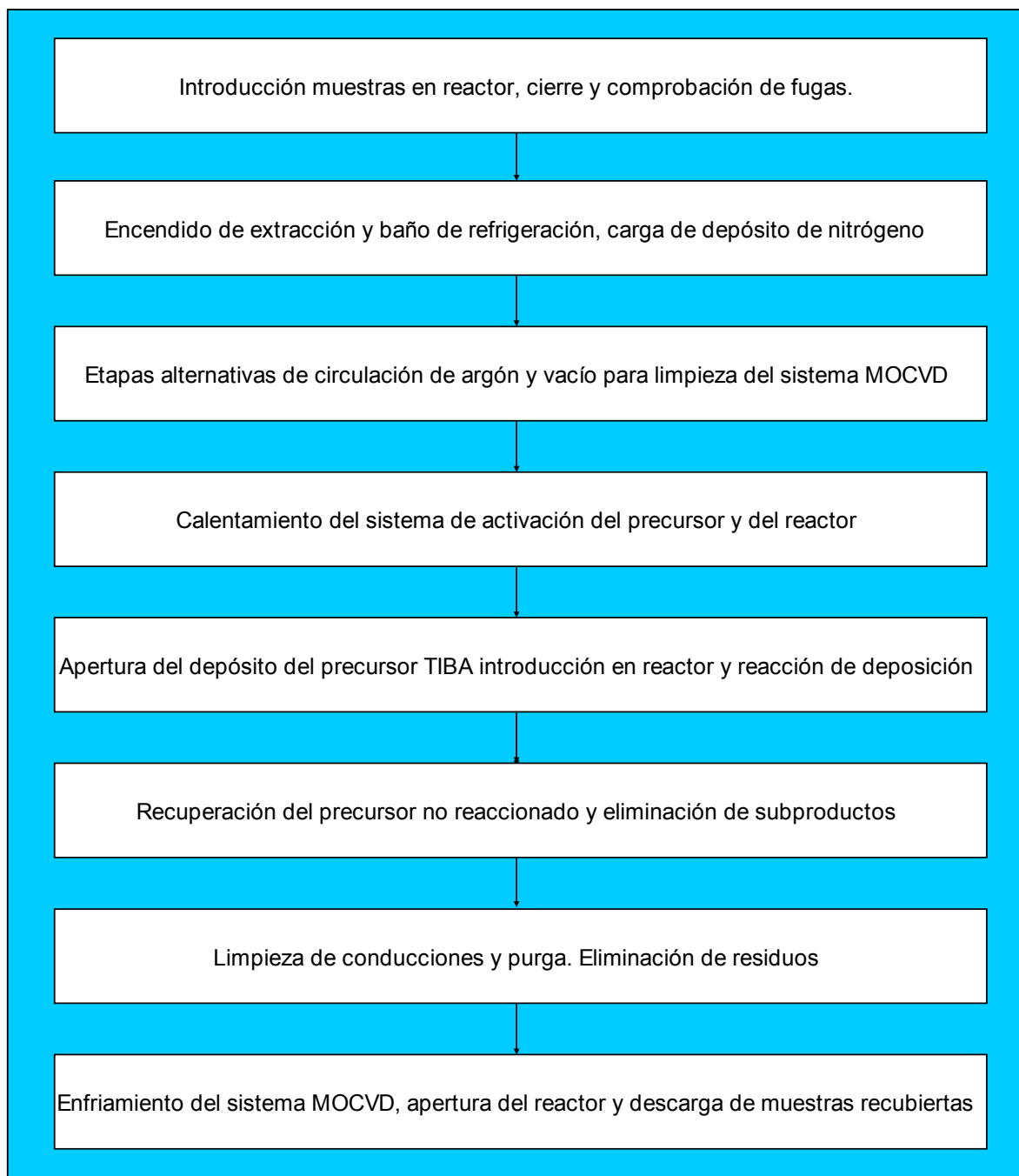


Figura 30. Esquema de la metodología para los ensayos de deposición

### 3.5. ENSAYOS PARA GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al

Una vez optimizadas las condiciones de deposición del recubrimiento de aluminio se procedió a la deposición de películas de aluminio por MOCVD sobre los sustratos de interés.

#### 3.5.1. Ensayos para generación de los recubrimientos de Al sobre el acero AISI 4340 para reemplazo de los de Cd

Se realizaron ensayos de deposición del recubrimiento de Al depositado por MOCVD sobre el acero de alta dureza AISI 4340 con diferentes tiempos de deposición para estudiar la influencia del espesor del recubrimiento en su resistencia a la corrosión: 30, 60 y 90 minutos. En la tabla 16 que se muestra a continuación se recogen los valores de las variables de proceso que se utilizaron.

Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)	Tiempo (min)
180	275	0,5 - 1	8	0	30, 60, 90

Tabla 16. **Parámetros del proceso de MOCVD.**

También se estudió el efecto de diferentes tratamientos superficiales sobre el recubrimiento de Al optimizado depositado por MOCVD con el objetivo final de incrementar su resistencia a la corrosión a temperatura ambiente. Se realizaron dos tipos de tratamientos superficiales, uno mecánico mediante perdigoneado con perlas de vidrio (comúnmente llamado en inglés “*shot peening*” o “*glass bead-peening*”) y otro químico mediante la aplicación de sellantes. Ambos tratamientos se aplicaron sobre el recubrimiento de Al obtenido en el equipo de MOCVD.

### 3.5.1.1. Estudio de la influencia de sellantes

Los sellantes son películas delgadas de diversa composición química en función de la aplicación que se pintan sobre las superficies, en este caso de los recubrimientos. Tienen diferentes funciones: la primera actuar como barrera física con el entorno, la segunda aportar acabados superficiales requeridos, como por ejemplo una determinada rugosidad, y la tercera, y la que se busca en este trabajo, la de sellar poros por los que el ambiente corrosivo puede acceder hasta el sustrato.

Se han empleado tres sellantes comerciales de la empresa “Coatings for Industry” cuyas características y método de aplicación se muestran en la tabla 17. El motivo por lo que se han escogido algunos de dichos sellantes es por su aplicación contra la corrosión, incluso a alta temperatura.

	<b>Aseal 370</b>	<b>Aseal 598</b>	<b>Aseal 505</b>
<b>APLICACIÓN</b>	Sellante de alta temperatura	Disminución de la rugosidad de Aseal 500 y Aseal 518 y extensión de la resistencia a corrosión por retardo del consumo del ánodo de sacrificio.	Ofrece mínima protección frente a la corrosión
<b>CARACTERÍSTICAS</b>	Mezcla de grafito y sulfuro de molibdeno en una matriz de aglutinante inorgánico	2 componentes: A y B compuestos por ácido fosfórico, solvente orgánico y ácido crómico en muy pequeña proporción	Polvo de Al en una matriz de aglutinante inorgánico
<b>MÉTODO DE APLICACIÓN</b>	Pincel, pistola o inmersión	Pistola	Pincel o pistola
<b>CURADO</b>	Secado al aire durante mínimo 8 h o aire / 20min + 260°C / 30min	Secado al aire durante 20 min + 80°C / 20min y curado 315°C / 30min	Secado al aire

Tabla 17. Tabla resumen con las características de los sellantes comerciales empleados en el estudio

### 3.5.1.2. Estudio de la influencia de tratamientos mecánicos superficiales

Como ya se vio en el apartado de introducción, el “*shot peening*” es una tecnología especial de tratamiento de superficie del campo de granallado. El uso más extendido de este proceso es para incrementar la resistencia a la fatiga de los componentes sometidos a fuerte tensión, aunque tiene otras aplicaciones como conformación de metales, eliminación de tensiones residuales localizadas y aumento de la resistencia a la corrosión que es la aplicación que interesa en este trabajo. En este trabajo de investigación el “*shot peening*” se emplea con otro objetivo diferente, el densificar los recubrimientos de Al o lo que es lo mismo reducir su porosidad y por tanto incrementar así su resistencia a la corrosión, por lo que se aplica directamente sobre el recubrimiento de Al y no sobre el sustrato. Este tratamiento mecánico superficial se ha llevado a cabo en el equipo de granallado, marca Abrasivos y Maquinaria, modelo TCV-4, que se muestra en la figura 31.

La efectividad y calidad del “*shot peening*” dependen del eficiente control de cada una de las variables del proceso. Las variables que se tuvieron en cuenta y que se controlaron durante el proceso del “*shot peening*” son las siguientes:

**[1] Tamaño de la granalla:** El tamaño de partícula seleccionado para este proceso es de 600-800  $\mu\text{m}$  de la empresa Abrasinter.

**[2] Dureza de la partícula:** Se han seleccionado micro-esferas de vidrio ya que el proceso de “*shot peening*” que emplea este tipo de granalla es conocido como perdigoneado o granallado con perla de vidrio o “*glass bead peening*”.

**[3] Velocidad de la partícula:** No se puede medir la velocidad de la partícula, pero sí se puede controlar la presión del chorro de aire que empuja las micro-esferas de vidrio mediante el manorreductor de aire del equipo. Se han seleccionado presiones de trabajo de 1 bar. Se trata de presiones bajas puesto que se ha comprobado que empleando presiones mayores a 2 bar se elimina el recubrimiento de Al de lugar de compactarlo.

**[4] Ángulo y distancia de proyección:** es el ángulo formado entre la superficie y la dirección del flujo de partículas (90° en la vertical y disminuye hacia ambos lados). Se utilizaron ángulos de 90°. En cuanto a la distancia que se ha fijado en este proceso es la máxima posible en el equipo de granallado, 30 cm, ya que a distancias menores se elimina el recubrimiento de Al.



Figura 31. Equipo de granallado con perla de vidrio ("*shot peening*")

### 3.5.2. Ensayos para generación de los recubrimientos tipo aluminuro sobre las aleaciones René 80, P92 y P91 para corrosión a alta temperatura

Una vez optimizado las condiciones de deposición del recubrimiento de aluminio se procedió a la deposición de películas de aluminio por MOCVD sobre los substratos René 80 y P92 o P91, para el estudio de la resistencia de este recubrimiento frente a la oxidación a alta temperatura en las aplicaciones de turbinas aeronáuticas y de gas y turbinas de vapor de generación de energía.

Tras la deposición de la película de aluminio por MOCVD sobre los substratos se realizó un tratamiento térmico de difusión del recubrimiento en un horno tubular en



disposición horizontal (figura 32) para producir la formación de las fases protectoras contra la oxidación.

En el caso de las aleaciones base Ni, los recubrimientos tipo aluminuro pueden presentar dos tipos de estructuras<sup>157</sup> dependiendo de la temperatura de aplicación. En torno a 700 °C, el Al depositado difunde hacia el interior de la superaleación resultando la formación de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  principalmente, junto con precipitados de carburos metálicos refractarios u otras fases ricas en elementos que son insolubles. Para formar la fase NiAl, más estable, se suele aplicar un tratamiento térmico a 1050 °C. Cuando la deposición de Al se lleva a cabo por encima de 900 °C el Ni de la superaleación difunde hacia el exterior, resultando directamente la formación de la fase NiAl. Suelen obtener espesores del orden de 40 a 100  $\mu\text{m}$ .



Figura 32. Horno para tratamientos térmicos de difusión

El tratamiento térmico de difusión llevado a cabo para las aleaciones de Ni consistió en el calentamiento a 700 °C durante 1 hora para la formación de la fase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  y posteriormente se calentó a 1050 °C durante 3 horas para la formación de la fase NiAl, todo ello en vacío.

En el caso de los aceros ferríticos, la formación de la fase protectora FeAl tiene lugar a menores temperaturas, 700 °C<sup>158</sup>. Por tanto tratamiento de difusión para estos aceros consistió en el calentamiento a 700 °C durante 10 horas, también en vacío.

Una vez finalizado el tratamiento térmico las probetas se lijaron ligeramente con papel SiC de tamaño de grano 320 micras con el objetivo de eliminar el recubrimiento no difundido.

Con el fin de determinar cual era la ganancia de peso de la muestra necesaria para obtener un recubrimiento de aluminuro de espesor requerido (superior a 40  $\mu\text{m}$ ) se llevaron a cabo ensayos de deposición de Al por MOCVD con posterior tratamiento térmico de difusión para las muestras de las aleaciones René 80 y P92. Se hicieron mediciones de la ganancia de peso de la muestra sin recubrir y tras recubrir y se determinó la superficie de la muestra sin recubrir. Con estos datos se calculó la variación de peso de la muestra con la deposición respecto de su superficie. Además se midió el espesor del recubrimiento difundido mediante observación metalográfica para hacer una correlación entre la ganancia de peso respecto a la superficie y el espesor del recubrimiento difundido.

### 3.6. ENSAYOS DE VALIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BASE Al

#### 3.6.1. Ensayos de validación de los recubrimientos de Al para la aplicación corrosión a temperatura ambiente: reemplazo del cadmio

Los recubrimientos de Al fueron evaluados con el fin de determinar su capacidad para el reemplazo de los recubrimientos de cadmio en su uso en componentes aeronáuticos. La selección de ensayos para esta evaluación de los recubrimientos se realizó mediante una intensa búsqueda bibliográfica<sup>14,15,16,17,19</sup> en la materia siguiendo los requerimientos de empresas aeronáuticas españolas que integraban el grupo de trabajo del proyecto titulado Recubrimientos Alternativos a los de Metales Pesados Contaminantes del Medio Ambiente (RAMPE) subvencionado por la CICYT<sup>159</sup> y en que participaba activamente el INTA. Se definió así un protocolo de ensayos<sup>159</sup> para además de determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, su compatibilidad galvánica, etc, estudiar también su resistencia a fatiga, así como resistencia a fluidos empleados en la industria aeronáutica y los riesgos de la

fragilización por hidrógeno que pudiera resultar del proceso de deposición. En los ensayos definidos en el protocolo se fijaron los criterios de aceptación para el recubriendo alternativo al del cadmio. Además de los ensayos realizados en los recubrimientos de Al, se han incluido en esta serie de ensayos, como referencia, los de los recubrimientos de cadmio depositados por la empresa ITP mediante electrodeposición.

PARÁMETROS A EVALUAR	ENSAYOS	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
Adherencia	Doblado	No desprendimiento de recubrimiento. Se puede aceptar desprendimiento en los extremos y grietas que no produzca desprendimiento después de raspar con una cuchilla.
Compatibilidad con pinturas	Adherencia con cinta adhesiva	Grado de desprendimiento de la pintura y/o recubrimiento nunca mayor que el de los recubrimientos de Cd
Conductividad eléctrica	Conductividad eléctrica	Medición
Corrosión	Niebla salina con y sin incisiones	Tiempo de exposición mínimo sin aparición de productos de corrosión parda 1000 h tanto para zona sin incisiones como zona con incisiones.
Corrosión	Niebla salina con recubrimientos pintados	Tiempo de exposición mínimo sin aparición de productos de corrosión parda de 3000 h.
Corrosión	Resistencia a la humedad	Probetas ensayadas no deberán presentar “hinchazón” ni formación de ampollas
Corrosión	Inmersión en líquidos	Igual o menor grado de degradación que el de los recubrimientos de Cd
Compatibilidad galvánica	Resistencia a la corrosión galvánica	Igual o menor grado de degradación que el de los recubrimientos de Cd. Las probetas deberán tener la misma o mejor apariencia después del ensayo y una conductividad eléctrica similar
Fatiga	Fatiga axial pulsatoria	Las curvas resultantes, para el 50% de supervivencia, de los recubrimientos alternativos al Cd deberán ser iguales o estar por encima de las del Cd.
Determinación de H <sub>2</sub>	Medida de H <sub>2</sub>	Medida orientativa del contenido de hidrógeno en la muestra
Fragilización	Fragilización por hidrógeno y re-fragilización	Fragilización: 200 h, 75% carga de rotura, sin romper. Re-fragilización: en medio acuoso, 24 h, 45% carga de rotura + aumento 5% carga/hora, hasta rotura, resultados mejoras o iguales que el Cd

Tabla 18. Tabla resumen de ensayos de validación de alternativa al cadmiado

En la tabla 18 se resumen los diferentes ensayos llevados a cabo sobre el potencial sustituto de los recubrimientos de cadmio, así como sobre los recubrimientos de cadmio. En la tabla se muestra también los criterios de aceptación marcados para que el recubrimiento pueda ser sustituto del cadmiado electrolítico.

#### 3.6.1.1. Adherencia

La determinación de la adherencia del recubrimiento al sustrato se ha llevado a cabo siguiendo las indicaciones de la sección 3 de la norma ASTM B571 “*Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings*”<sup>160</sup>. El método empleado fue el ensayo de doblado, con el equipo que se muestra en la figura 33 diseñado en INTA. El equipo dispone de 4 mandriles de distinto diámetro, desde 2 mm hasta 8 mm, que actúan de punto de apoyo para el doblado. Para la elección del mandril, salvo especificación, se recomienda que sea 4 veces el del espesor de la probeta.



Figura 33. Equipo de doblado del INTA

Para este ensayo se han empleado 3 muestras de acero AISI 4130 recubiertas de las dimensiones 100x50x1 mm, en lugar del acero AISI 4340 por cuya dureza (600-700 HV) no es posible someterle a doblado. Se coloca en el aparato el mandril de 4mm de diámetro. A continuación se introduce la muestra a ensayar con la cara recubierta hacia arriba, de forma que la cara sin recubrimiento sea la que está en contacto con el

mandril. Posteriormente se procede al doblado de la muestra sobre el mandril empujando la palanca hacia abajo hasta que los extremos de la probeta se toquen. Las muestras se doblan repetidamente, arriba y abajo, formando un ángulo de 180°, hasta que el material base se rompe. A continuación las muestras ensayadas se examinan en la región donde el material ha roto con ayuda de una lupa binocular o microscopio en busca de desprendimiento o separación del recubrimiento.

Los resultados se evalúan cualitativamente siguiendo las indicaciones de la sección 3 (párrafo 3.2) de la norma ASTM B571<sup>160</sup>, definidas en el protocolo de ensayos RAMPE:

- [1] Si se observa separación o desprendimientos del recubrimiento cuando se observa a baja magnificación, por ejemplo 10x: el recubrimiento falla.
- [2] Si no se observa separación o desprendimientos del recubrimiento cuando se observa a baja magnificación, por ejemplo 10x: el recubrimiento pasa.
- [3] Si se arranca el recubrimiento raspándolo en la zona de rotura con un útil afilado, por ejemplo cuchilla: el recubrimiento falla.
- [4] Si no se arranca el recubrimiento raspándolo en la zona de rotura con un útil afilado: el recubrimiento pasa.

No debe haber desprendimiento del recubrimiento aunque la separación en la cercanía de los bordes de la probeta original no será motivo de rechazo. La formación de grietas es permisible siempre y cuando no se produzca desprendimiento del recubrimiento después de raspar con una cuchilla.

Parámetros	Las muestras se doblan repetidamente, arriba y abajo, formando un ángulo de 180°, hasta que el material base se rompe
Numero y dimensiones de las muestras	3 muestras de AISI 4130 recubiertas de 100x50x1 mm
Muestras de control	3 muestras de AISI 4130 cadmiadas de 100x50x1 mm
Criterio de aceptación	No debe haber desprendimiento del recubrimiento aunque la separación en la cercanía de los bordes de la probeta original no será motivo de rechazo. La formación de grietas es permisible siempre y cuando no se produzca desprendimiento del recubrimiento después de raspar con una cuchilla

Tabla 19. Tabla resumen del ensayo de adherencia

### 3.6.1.2. Compatibilidad con pinturas

La determinación de la compatibilidad con pinturas del recubrimiento se ha llevado a cabo siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D3359 “*Standard test method for Measuring Adhesion by Tape Test*”<sup>161</sup>. Se ha estudiado la adherencia de una imprimación **sin cromatos** –MIL-PRF-23377H Tipo 1 Clase N Epoxy Primer (Light Green o White)–

El método empleado fue el ensayo de adherencia con cinta adhesiva sobre las muestras recubiertas con Al y pintadas posteriormente con la imprimación sin cromatos. El ensayo se ha realizado sobre la probeta en húmedo sin y con incisiones.

Para este ensayo se han empleado 6 muestras recubiertas de las dimensiones 100x50x1,5 mm, 3 para el ensayo en húmedo sin incisiones y las otras 3 para el ensayo con incisiones. Las probetas recubiertas y con la imprimación sin cromatos se introdujeron en agua destilada durante 168 horas. Al final del tiempo de inmersión las muestras se sacaron del agua destilada a temperatura ambiente y se secaron con un paño seco. Las muestras para el ensayo en húmedo con incisiones se rayaron, tal como muestra el esquema de la figura 34, con dos marcas paralelas de 50 mm de longitud separadas a una distancia de 25 mm una de la otra y otra marca más perpendicular a las otras dos. Inmediatamente después se aplica perpendicularmente a los arañazos, en el caso de las probetas con incisiones, una cinta adhesiva de enmascarar de 25 mm de ancho –3M código 250 o equivalente–. En el caso de las muestras sin incisiones la cinta adhesiva se aplica de la misma manera. A continuación, sujetando firmemente la probeta se retira la cinta con un solo movimiento rápido perpendicular, como puede observarse en el ejemplo de la figura 35.

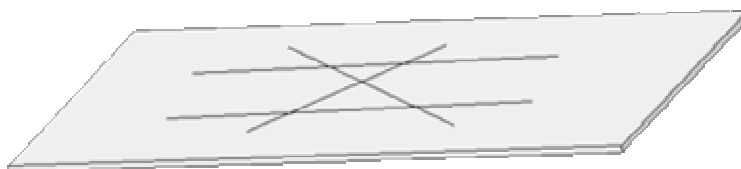


Figura 34. Esquema para realizar incisiones en al probeta para el ensayo de compatibilidad con pinturas.



**Figura 35. Ejemplo en la forma de proceder a retirar la cinta adhesiva en el ensayo de compatibilidad con pinturas.**

Las muestras ensayadas y las cintas se examinan en busca de desprendimiento de la imprimación o del recubrimiento más imprimación. Los resultados se evalúan semi-cuantitativamente después de retirar la cinta adhesiva siguiendo el siguiente criterio, según la sección 7 (párrafo 7.7) de la norma ASTM D3359<sup>161</sup> que se encuentra reflejado en el protocolo de ensayos RAMPE:

**[1]** Para las probetas con incisiones:

- AR5: Sin arranque ni pelado
- AR4: Trazas de arranque o pelado a lo largo de las incisiones o en la intersección
- AR3: Aspecto dentado en cualquiera de las incisiones hasta 1,6 mm alrededor de las mismas.
- AR2: Aspecto dentado en cualquiera de las incisiones hasta 3,2 mm alrededor de las mismas.
- AR1: Arranque en la mayoría de del área rayada
- AR0: Arranque más allá del área rayada

**[2]** Para las probetas sin incisiones:

- A4: Sin arranque ni pelado.
- A3: Trazas de arranque o pelado en la superficie.
- A2: Pequeños arranques de diámetro menor de 2 mm.
- A1: Pequeños arranques de diámetro menor de 5 mm.
- A0: Arranque general del recubrimiento orgánico.

Los resultados del ensayo se compararán con los obtenidos en el caso de un recubrimiento de Cd electrolítico. El grado de desprendimiento de la pintura y/o del recubrimiento no deberá ser mayor que los correspondientes a los recubrimientos de Cd.

Parámetros	Inmersión de las muestras recubiertas y con imprimación sin cromatos en agua destilada a temperatura ambiente durante 168h.
Numero y dimensiones de las muestras	3 muestras de AISI 4340 recubiertas de 100x50x1,5 mm
Muestras de control	3 muestras de AISI 4340 cadmiadas de 100x50x1 mm
Criterio de aceptación	El grado de desprendimiento de la pintura y/o del recubrimiento no deberá ser mayor que los especímenes de control con recubrimiento de Cd

Tabla 20. **Tabla resumen del ensayo de compatibilidad con pinturas**

### 3.6.1.3. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina

El objetivo de un ensayo acelerado de corrosión es simular en el laboratorio el comportamiento de un producto frente a la corrosión en campo. Esto permite, de forma rápida, avanzar en el desarrollo del mismo. Los ensayos de niebla salina han sido y son muy utilizados para el desarrollo de recubrimientos metálicos, pinturas o tratamientos y pretratamientos aplicados a metales recubiertos.

El ensayo de niebla salina clásico consiste en pulverizar, dentro de una cámara de ensayos, una disolución de 50 g/l de NaCl, a una temperatura de 35 °C y un pH comprendido entre 6.5 y 7.2. Sin embargo, este ensayo no se puede extrapolar a las condiciones reales de servicio, siendo útil únicamente a nivel comparativo o de especificación del fabricante (determinadas “horas de duración en niebla salina”). En la figura 36 se puede ver una fotografía del equipo de cámara de niebla salina del INTA de “ACS Environmental Chambers Divissionen” modelo DCTC 600.

Para realizar este ensayo existen diversas especificaciones, que indican los parámetros operativos de las cámaras a fin de obtener resultados reproducibles y comparativos, pero en este trabajo de investigación se ha llevado a cabo el ensayo



siguiendo la norma más extendida ASTM B117 Normas Prácticas para la Operación de Aparatos de Niebla Salina (*“Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”*)<sup>162</sup>.



**Figura 36. Cámara de niebla salina del INTA**

#### 3.6.1.3.1. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas con y sin incisión

Para este ensayo se han empleado 5 muestras recubiertas de las dimensiones 150x75x1 mm. En una mitad de la probeta se han realizado dos incisiones en forma de cruz “X” con una herramienta de tornear que haga un corte en forma de “V” de manera que se atraviesen el recubrimiento metálico hasta llegar al metal base.

Dichas muestras recubiertas se colocan en el interior de la cámara de niebla salina sobre unos bastidores con un pequeño ángulo de inclinación (15-30° respecto de la vertical). Se enciende el equipo de forma que el agua con 5 % NaCl es bombeada de un tanque a las boquillas de pulverización de la cámara de niebla salina. La solución humedecida es mezclada con aire comprimido en las boquillas. El aire comprimido en las boquillas atomiza la solución NaCl en niebla. El interior de la cámara se mantiene a una temperatura constante de 35 °C mediante unos elementos calefactores.

Las probetas se inspeccionan visualmente cada 24 horas registrándose el número de horas ensayo cuando la corrosión del recubrimiento se hace evidente (productos de corrosión blancos y/o negros) así como ampollamientos y/o desprendimiento del recubrimiento como indica la norma ASTM B537 “*Standard Practice for rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure*”<sup>163</sup>. El ensayo se interrumpe cuando la corrosión del acero se hace evidente (corrosión parda). El tiempo de exposición máximo será de 1000 horas, o el número de horas en que se interrumpa el ensayo cuando, en una inspección, se observe la aparición de productos de corrosión parda, tanto en la zona con incisión como sin incisión. La aparición del óxido color rojo en una muestra significa que el recubrimiento ha sido consumido por la reacción de corrosión y que se está iniciando la corrosión del metal base.

El criterio de evaluación que se ha seguido es el que se detalla en el protocolo de ensayos RAMPE:

- Si existen evidencias de corrosión parda del acero antes de 1.000 horas en ensayo: el recubrimiento falla el ensayo.
- Si no existen evidencia de corrosión parda del acero antes de 1.000 horas de exposición: el recubrimiento pasa el ensayo.

Parámetros	Spray de disolución de NaCl al 5% en peso hasta que recubrimiento falle.
Numero y dimensiones de las muestras	5 muestras de AISI 4340 recubiertas de 150x75x1 mm
Muestras de control	5 muestras de AISI 4340 cadmiadas de 150x75x1 mm
Criterio de aceptación	Mínimo 1000h de exposición sin aparición de productos de corrosión parda

Tabla 21. **Tabla resumen del ensayo de resistencia a corrosión en niebla salina**

#### 3.6.1.3.2. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas pintadas

Para este ensayo se han empleado 3 muestras recubiertas de las dimensiones 150x75x1 mm a las que posteriormente se les ha aplicado una imprimación **sin cromatos** –MIL-PRF-23377H Tipo 1 Clase N Epoxy Primer (Light Green o White)–. En cada una de las probetas se han realizado dos incisiones paralelas separadas 25 mm

entre sí atravesando la imprimación y el recubrimiento metálico hasta llegar al metal base. Cada incisión se realiza con una herramienta de tornear que haga un corte en forma de “V” a lo largo de la probeta sin alcanzar los bordes.

Dichas muestras recubiertas se colocan en el interior de la cámara de niebla salina sobre unos bastidores con un pequeño ángulo de inclinación (15-30° respecto de la vertical). Se sigue el mismo procedimiento que para el ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas con y sin incisión.

Las probetas se inspeccionan visualmente cada 24 horas registrándose el número de horas ensayo cuando la corrosión del recubrimiento se hace evidente (productos de corrosión blancos y/o negros) así como ampollamientos y/o desprendimiento del recubrimiento como indica la norma ASTM B537 “*Standard Practice for rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure*”<sup>163</sup>. El ensayo se interrumpe cuando la corrosión del acero se hace evidente (corrosión parda). El tiempo de exposición máximo será de 3000 horas, o el número de horas en que se interrumpa el ensayo cuando, en una inspección, se observe la aparición de productos de corrosión parda, tanto en la zona con incisión como sin incisión. La aparición del óxido color rojo en una muestra significa que el recubrimiento ha sido consumido por la reacción de corrosión y que se está iniciando la corrosión del metal base.

El criterio de evaluación que se ha seguido es el que se detalla en el protocolo de ensayos RAMPE:

- Si existen evidencias de corrosión parda del acero antes de 3.000 horas en ensayo: el recubrimiento falla el ensayo.
- Si no existen evidencia de corrosión parda del acero antes de 3.000 horas de exposición: el recubrimiento pasa el ensayo.

Parámetros	Spray de disolución de NaCl al 5% en peso hasta que recubrimiento falle.
Numero y dimensiones de las muestras	3 muestras de AISI 4340 recubiertas de 150x75x1 mm con imprimación
Muestras de control	3 muestras de AISI 4340 cadmiadas de 150x75x1 mm con imprimación
Criterio de aceptación	Mínimo 3000h de exposición sin aparición de productos de corrosión parda

**Tabla 22. Tabla resumen del ensayo de resistencia a corrosión en niebla salina de probetas con imprimación**

#### 3.6.1.4. Ensayo de resistencia a la humedad

Para determinar la resistencia a la acción corrosiva de la humedad, se emplean las cámaras de ensayos de laboratorio, tales como las cámaras climáticas y las cámaras de humedad saturada, las cuales reproducen ambientes saturados de humedad en condiciones controladas de temperatura. En la figura 37 se muestra la fotografía de la cámara climática del INTA de la marca Dycometal modelo CCK-0/125 con sistema de ventilación capaz de generar un flujo de aire a una velocidad mínima de 4,6 m/s a través del sensor de humedad de manera que el flujo de aire que rodea las probetas esté siempre comprendido entre 0,5 y 1,7 m/s. Dicha cámara permite mantener y monitorizar las condiciones de temperatura y humedad especificadas durante todo el ensayo.



Figura 37. Cámara de humedad del INTA

Este ensayo se ha llevado a cabo el ensayo siguiendo la norma MIL-STD-810-F "Department Of Defense Test Method Standard for Environmental Engineering

Considerations and Laboratory Tests. Method 507.4: Humidity”<sup>164</sup>. Dicho ensayo consistió en someter a las muestras a 10 ciclos, de 24 horas cada uno, en los que la humedad relativa se mantuvo al 95 % en todo momento excepto durante los periodos de descenso de temperatura en los que la humedad podía disminuir hasta 85 %.

Para este ensayo se han empleado 3 muestras recubiertas de las dimensiones 40x40x3 mm. Dichas muestras recubiertas se colocan en el interior de la cámara de climática. Partiendo de 30 °C, que es la temperatura de acondicionamiento de las muestras, se subió la temperatura a velocidad constante de 0,25 °C/min hasta alcanzar los 60 °C en un tiempo aproximado de 2 horas. Dicha temperatura se mantuvo durante las seis horas siguientes. Transcurrido ese tiempo, la temperatura se bajó a velocidad constante de 0,0625 °C/min (3,75 °C/h) hasta alcanzar los 30 °C a las 16 horas del inicio del ciclo. La temperatura de 30 °C se mantuvo hasta las 24 horas (duración total del ciclo), tiempo en el que se volvió a iniciar el ciclo.

Las probetas se inspeccionaron visualmente en cada ciclo en el tiempo comprendido entre las 20 y las 24 horas del ciclo para observar el comportamiento de las mismas y anotará cualquier cambio significativo en su superficie.

El criterio de evaluación que se ha seguido es el detallado en el protocolo de ensayos RAMPE:

- Si existen evidencias de “hinchazón” ni formación de ampollas: el recubrimiento falla el ensayo.
- Si no existen evidencia de “hinchazón” ni formación de ampollas y en todo caso, presentan un aspecto igual o mejor que el de aquéllas muestras de control recubiertas con cadmio: el recubrimiento pasa el ensayo.

Parámetros	Humedad relativa al 95 % con ciclos de temperatura hasta que recubrimiento falle.
Numero y dimensiones de las muestras	3 muestras de AISI 4340 recubiertas de 40x40x3 mm
Muestras de control	3 muestras de AISI 4340 cadmiadas de 40x40x3 mm
Criterio de aceptación	Mínimo 10 ciclos de exposición sin aparición de ampollas ni defectos

**Tabla 23. Tabla resumen del ensayo de resistencia a la humedad**

### 3.6.1.5. Ensayo de corrosión por inmersión en líquidos

Prácticamente todos los fluidos se conocen como corrosivos y por tanto es necesario estudiar el efecto que producen los fluidos empleados en la industria aeronáutica sobre los recubrimientos alternativos a los de cadmio. Para ello se han llevado a cabo en las instalaciones del INTA ensayos de inmersión en líquidos de las muestras siguiendo la norma ASTM F483 “*Standard test method for total immersion corrosion for aircraft maintenance chemicals*”<sup>165</sup>.

Los fluidos que se han estudiado en este ensayo son fluidos empleados habitualmente en la industria aeronáutica. Fueron seleccionados y definidos en el protocolo de ensayos RAMPE siguiendo las indicaciones de empresas aeronáuticas españolas implicadas en el proyecto RAMPE:

- Aceite lubricante (MIL-L-23699)
- Combustible JP8 (MIL-PRF-5624)
- Fluido Hidráulico resistente al fuego (Skydrol LD-4)
- Fluido Hidráulico resistente al fuego (Skydrol 500 B4)
- Fluido Hidráulico (MIL-PRF-87257)
- Fluido desengrasante (PD-680 Tipo II)
- Fluido anticongelante (etilenglicol)
- Fluido decapante (Turco 6017)

Dicho ensayo consistió en someter a las muestras a 10 ciclos, de 24 horas cada uno, en los que la humedad relativa se mantuvo al 95 % en todo momento excepto durante los periodos de descenso de temperatura en los que la humedad podía disminuir hasta 85 %.

Para este ensayo se han empleado por líquido 4 muestras recubiertas de las dimensiones 40x40x3 mm. Dichas muestras se pesaron antes y después del ensayo con una precisión de 0,0001 g. Tres de las cuatro muestras se sumergieron durante 7 días en el fluido de ensayo dentro de un vaso de precipitados a una temperatura determinada que se muestra en la tabla 24. El recipiente se tapará para evitar pérdidas del fluido por evaporación. La cuarta muestra recubierta se empleó con fines comparativos cuando finalizó el ensayo.

Una vez finalizado el ensayo se examinaron las muestras, comparándolas con la cuarta probeta no ensayada, para establecer la tasa de corrosión que indique el grado de severidad del proceso de acuerdo con los criterios establecidos en la norma ASTM F1110<sup>166</sup>:

- 0 Sin decoloración apreciable ni corrosión visible.
- 1 Leve corrosión y/o decoloración en hasta un 5 % de la superficie.
- 2 Corrosión y/o decoloración en hasta un 10 % de la superficie.
- 3 Corrosión y/o decoloración en hasta un 25 % de la superficie.
- 4 Corrosión y/o decoloración en más de un 25 % de la superficie y/o presencia de picaduras.

GRUPO	Tª ensayo $\pm 2$ (°C)
Combustibles	70
Aceites lubricantes	70
Fluidos hidráulicos	70
Disolventes y agentes de limpieza	23
Fluidos descongelantes y anticongelantes	23
Insecticidas	23
Desinfectante	23
Refrigerante dieléctrico	70
Agente extintor de incendios	23
Descongelante de pista	23

**Tabla 24. Temperaturas particulares de trabajo para algunos líquidos de ensayo.**

El criterio de aceptación que se ha seguido es el definido en el protocolo de ensayos RAMPE:

- Mayor grado de degradación que las muestras de control con recubrimientos de Cd: el recubrimiento falla el ensayo.
- Igual o menor grado de degradación que las muestras de control con recubrimientos de Cd: el recubrimiento pasa el ensayo.

Parámetros	Inmersión en un determinado fluido a una Tª dada durante 7 días
Numero y dimensiones de las muestras	4 muestras de AISI 4340 recubiertas de 40x40x3 mm
Muestras de control	4 muestras de AISI 4340 cadmiadas de 40x40x3 mm
Criterio de aceptación	Igual o menor grado de degradación que las muestras de control con recubrimientos de Cd

Tabla 25. **Tabla resumen del ensayo de resistencia a la corrosión por inmersión en líquidos**

### 3.6.1.6. Ensayo de corrosión galvánica

La corrosión galvánica se produce cuando dos metales, cuyos potenciales de oxidación-reducción son claramente diferenciados, se unen íntimamente en presencia de un electrolito. En estas condiciones se genera una auténtica pila galvánica en la cual el ánodo al oxidarse comienza a generar un flujo electrónico con el consecuente desprendimiento progresivo de la superficie del metal. En este trabajo de investigación se ha estudiado la compatibilidad galvánica entre los recubrimientos alternativos al cadmio y las aleaciones de aluminio empleadas en la industria aeronáutica.

Se ha empleado como ensayo de referencia el que se describe en el documento del Consorcio americano entre los que se encuentra la compañía aeronáutica Boeing *“High-Strength Steel Joint Test Protocol for validation of Alternatives to Low hydrogen Embrittlement Cadmium for High-Strength Landing Gear and Components Applications”*<sup>167</sup>.

Para llevar a cabo dicho ensayo se fabricó el siguiente sistema que se compone de: (véase figura 38):

- Bloque de ensayo
- Arandela de ensayo, recubierta por todas las caras con el recubrimiento alternativo al cadmio
- 2 Arandelas anonizadas de aluminio
- Tuerca y tornillo para ajustar el sistema
- Tubo aislante que evita que las arandelas y el bloque de ensayo estén en contacto con el tornillo de acero inoxidable.



- Imprimación para proteger el bloque de ensayo en la cámara de niebla salina – MIL-PRF-23377H Tipo 1 Clase N Epoxy Primer (Light Green o White) –. Se ha aplicado por todas zonas, incluido el orificio de paso, excepto el área correspondiente a un círculo de 44 mm de diámetro en la cara en la que se sitúa la arandela de ensayo.

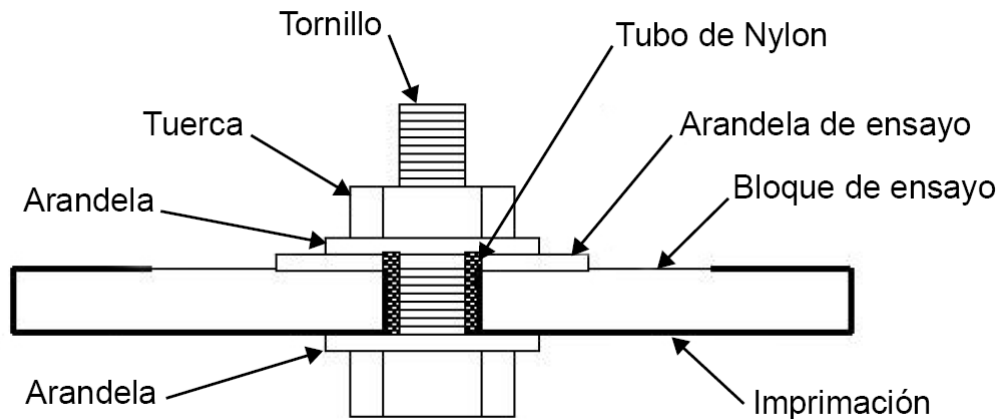


Figura 38. Esquema del montaje del bloque de ensayo de corrosión galvánica

El montaje se realizó siguiendo los siguientes pasos: Colocar una arandela anonizada en el tornillo, después colocar el tubo aislante en el tornillo e insertar el conjunto en el orificio del bloque de ensayo de modo que la rosca del tornillo quede hacia el lado del bloque de ensayo pintado. Colocar la arandela de ensayo asegurando que el bloque de ensayo y la arandela de ensayo queden aislados del tornillo. Colocar otra arandela anonizada sobre la arandela de ensayo y enroscar la tuerca del tornillo hasta que el conjunto quede firmemente unido. Apretar el tornillo fuertemente con una llave dinamométrica hasta alcanzar un par de 7,9 – 9 N·m.

A continuación se procedió a la validación del montaje. Para ello se realizó una incisión sobre el recubrimiento de la parte superior de la arandela de ensayo hasta llegar al sustrato. En ese punto se colocó un polo del Ohmiómetro y el otro polo sobre el bloque de ensayo, tal como se muestra en la figura 39. En este punto se comprobó la ausencia de conductividad eléctrica entre el tornillo y el bloque de ensayo y entre el tornillo y la zona rayada de la arandela.

El montaje se sometió a exposición en cámara de niebla salina bajo las normas ASTM B117 “*Standard Practice for operating Salt Spray (Fog) Apparatus*”<sup>162</sup>. Así mismo se realizaron los mismos pasos para someter el sistema en al cámara de niebla salina acética durante 336 horas bajo la norma ASTM G85 “*Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing*”<sup>168</sup>.

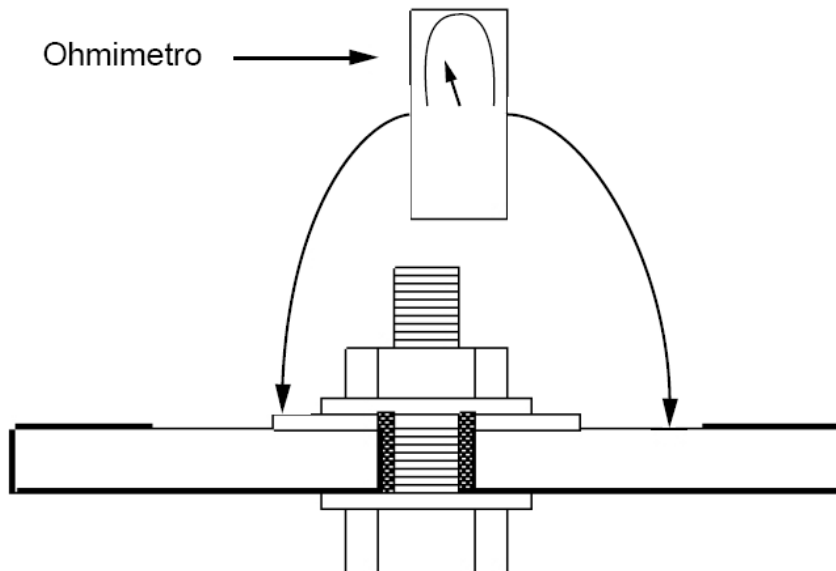


Figura 39. Esquema de colocación del Ohmiómetro.

Transcurrido el tiempo de ensayo el montaje se extrajo de la cámara de niebla salina y se volvió a medir la conductividad eléctrica entre la incisión realizada sobre la arandela de trabajo y el tornillo así como entre el bloque y el tornillo. Además se desmontó el sistema y se anotó cualquier producto de corrosión que exista alrededor de la arandela de ensayo.

Para este ensayo se han empleado 6 muestras recubiertas con geometría de arandela, tal como se muestra en la figura 40, de las cuales 3 se han destinado para el ensayo de niebla salina y las otras 3 restantes para en ensayo de niebla salina acética.

El criterio de aceptación que se ha seguido ha sido que los recubrimientos alternativos deberán tener la misma o mejor apariencia después del ensayo y una conductividad eléctrica similar a los recubrimientos de cadmio.

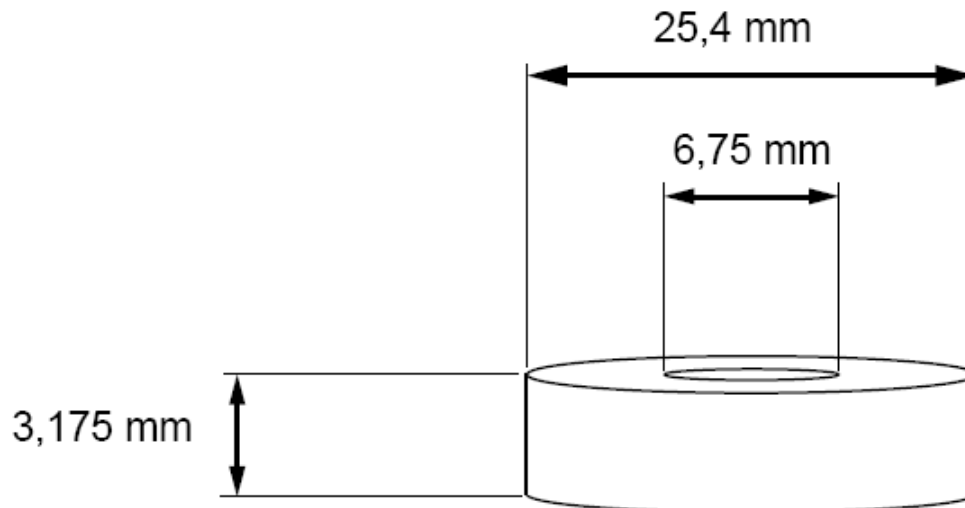


Figura 40. Geometría de las probetas para ensayo de corrosión galvánica

Parámetros	Niebla salina durante 168 h (ASTM B117) Niebla salina acética durante 336 h (ASTM G85)
Numero y dimensiones de las muestras	6 muestras de AISI 4340 recubiertas con las dimensiones de la figura 44 (3 para cada condición)
Muestras de control	6 muestras de AISI 4340 cadmiadas con las dimensiones de la figura 44 (3 para cada condición)
Criterio de aceptación	Igual o menor grado de degradación que el de los recubrimientos de Cd. Las probetas deberán tener la misma o mejor apariencia después del ensayo y una conductividad eléctrica similar

Tabla 26. Tabla resumen del ensayo de resistencia a la corrosión galvánica

### 3.6.1.7. Ensayo de fatiga axial

Al Igual que el material base, el conjunto del material base y el recubrimiento también es susceptible a la fatiga por cargas cíclicas por lo que puede conducir al fallo del elemento estructural en cuestión.

La fatiga es una propiedad muy crítica en la industria aeronáutica, debido a la repetida carga cíclica que sufren diversas partes del avión como por ejemplo el tren de

aterrizaje, actuadores, diversas partes de la armadura de avión y componentes de motor de turbina de gas. Debido a que el efecto de las tensiones por fatiga está relacionado sobre todo con efectos cercanos a la superficie, es importante estudiar el efecto de la fatiga sobre los recubrimientos alternativos a los de cadmio. Por este motivo se ha estudiado la resistencia a la fatiga axial de los recubrimientos alternativos a los de cadmio sobre el sustrato acero AISI 4340 siguiendo la norma ASTM E466 “*Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue of Metallic Materials*”<sup>169</sup> para dar lugar a las curvas S-N.

Como con todos los ensayos de fatiga, deben considerarse los siguientes parámetros:

- La frecuencia o la velocidad del ensayo: determinarán el tiempo de los mismos, pero una frecuencia demasiado alta puede causar dar lugar a un sobrecalentamiento o un cambio en los resultados para la tarifa de tensión de materiales sensibles.
- El tipo de control (la carga o la tensión): se puede controlar simplemente mediante la carga aplicada o mediante la deformación inducida en la probeta.
- La proporción R: se define como la proporción entre la carga cíclica mínima respecto de la carga cíclica máxima. Por ejemplo, una proporción de R de -1.0 significa que las cargas máximas y mínimas son las mismas, pero que la carga está totalmente invertida de positivo a negativo.

Las condiciones elegidas para este ensayo fueron:

- Carga controlada con 4 niveles de esfuerzo para el recubrimiento alternativo al Cd –630 MPa ( $52\%\sigma_{us}$ ), 670 MPa ( $56\%\sigma_{us}$ ), 710 MPa ( $59\%\sigma_{us}$ ) y 750 MPa ( $63\%\sigma_{us}$ ) – siendo  $\sigma_{us}$  la carga de rotura del material base acero AISI 4340.
- Amplitud axial constante con una frecuencia de 20 Hz.
- $R=-1$  (totalmente invertido) ya que es la relación que mejor corresponde con condiciones para componentes del equipo de aterrizaje militares<sup>19</sup>.
- Condiciones de temperatura ambiente y atmósfera normal del laboratorio.

Se emplearon muestras de 4340 recubiertas de sección circular con la geometría de probetas de “reloj de arena” (figura 41) con radio de curvatura continuo de acuerdo las especificaciones del apartado 5.2.1.2 de la norma ASTM E466 “*Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue of Metallic Materials*”<sup>169</sup>. Se utilizaron 6 probetas por nivel de esfuerzo.

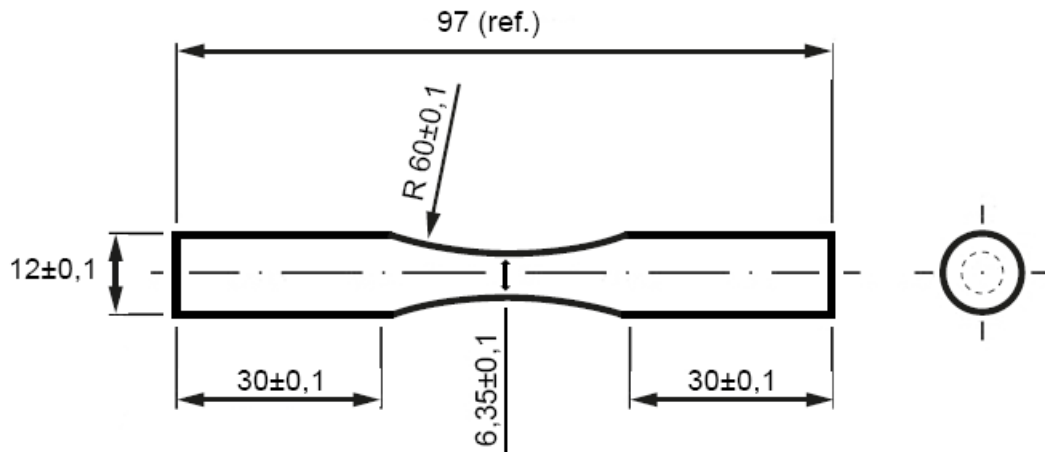


Figura 41. Geometría de las probetas para ensayo de fatiga axial pulsatoria

La preparación de la muestra implicó cuatro pasos principales antes de la etapa de generación del recubrimiento de Al por MOCVD: lijado, tratamiento térmico, pulido y “*shot-peening*”:

- [1] Granallado con baja presión
- [2] Tratamiento térmico en vacío de acuerdo a la norma MIL-H-6875<sup>170</sup> para eliminar el hidrógeno residual.
- [3] Lijado con papel de alúmina de grano 600 eliminando como mínimo 0,0254 mm en todas las superficies del material.
- [4] Perdigoneado con perla de vidrio (conocido en inglés como “*shot peening*”)

El ensayo se llevó a cabo en los equipos de fatiga de las instalaciones del INTA con equipos de la marca MTS System Corporation, modelo 318.10 (figura 42).

Después del ensayo, los datos fueron graficados en la manera estándar con la tensión (MPa) sobre el eje vertical y ciclos hasta fracaso sobre el eje horizontal generándose las curvas S-N.

El criterio de aceptación fijado en el protocolo de ensayos RAMPE fue: Las curvas S-N resultantes, para el 50% de supervivencia, los recubrimientos alternativos al Cd deberán ser iguales o estar por encima de las del Cd. El criterio de fallo en este ensayo es la separación total de la probeta en dos partes.



Figura 42. Equipo de fatiga del INTA

Parámetros	4 niveles de esfuerzo: 630/670/710/750 MPa Frecuencia de 20 Hz R=-1 Condiciones de temperatura ambiente
Numero y dimensiones de las muestras	6 muestras por nivel de AISI 4340 recubiertas con las dimensiones de la figura 45
Muestras de control	6 muestras por nivel de AISI 4340 cadmiadas con las dimensiones de la figura 45
Criterio de aceptación	Las curvas S-N resultantes, para el 50% de supervivencia, de los recubrimientos alternativos al Cd deberán ser iguales o estar por encima de las del Cd

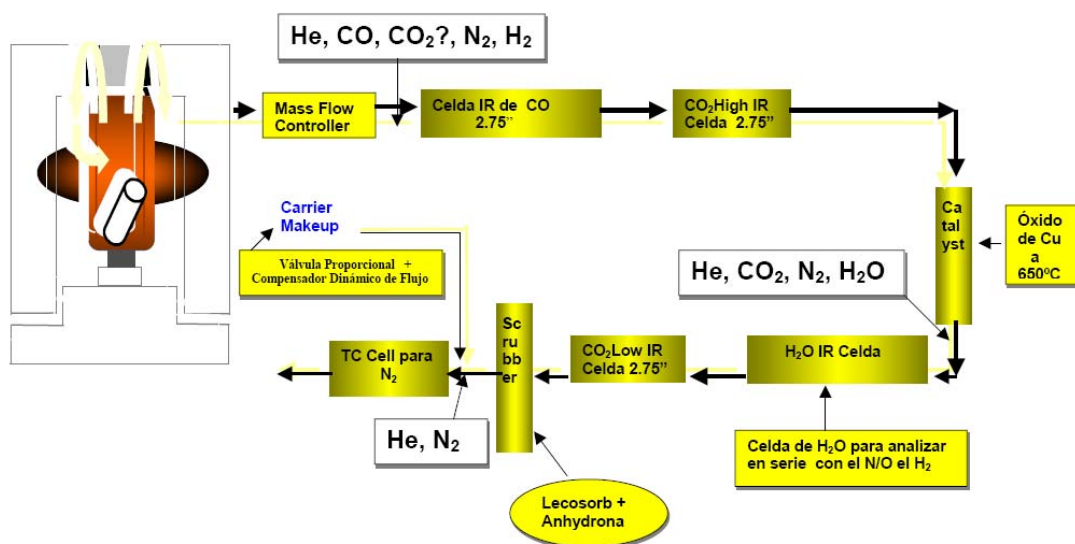
Tabla 27. Tabla resumen del ensayo de fatiga axial

#### 3.6.1.8. Determinación de hidrógeno

Se determinó el contenido de hidrógeno en las muestras, sin recubrir y con recubrimiento de Al, como medida orientativa, a fin de determinar si la técnica de

MOCVD introducía hidrógeno en las muestras que pudiera afectar a las propiedades mecánicas del sustrato mediante la fragilización por hidrógeno y re-fragilización.

Para el análisis de hidrógeno de la muestras susceptible a sufrir fragilización por hidrógeno se empleó la técnica de fusión en gas inerte que analiza simultáneamente nitrógeno, oxígeno e hidrógeno<sup>171</sup>. Se realiza en un horno con electrodos de alta temperatura. El principio consiste en fundir la muestra en el horno, en un crisol de grafito de alta pureza, elevándola a temperaturas muy altas (3000 °C) en un gas inerte, en este caso helio. Los crisoles de grafito puro actúan como resistencia que proporciona el calor necesario para fundir la muestra y aportan el carbono para la combinación con el oxígeno que se quiere analizar, y proporcionan también carbono para la reducción del oxígeno de la muestra. El oxígeno de la muestra reacciona con el carbono del crisol para formar CO o CO<sub>2</sub>, que luego se mide con un detector de infrarrojos de estado sólido no dispersivo. El nitrógeno de la muestra se libera como nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>), que se mide utilizando una célula de conductividad térmica. El hidrógeno de la muestra es liberado en el gas helio y reacciona con el O<sub>2</sub> para formar agua, que luego se mide con un detector de infrarrojos de estado sólido (figura 43).



**Figura 43. Esquema del equipo de fusión en gas inerte del INTA**

El equipo empleado ha sido el analizador simultáneo de Nitrógeno/ Oxígeno e Hidrógeno de la marca LECO y modelo TCH-600. Detecta hidrógeno en un rango que

va, para 1 gramo de muestra, desde 0,1 ppm hasta 0.25 % y con una precisión de  $\pm 0,05$  ppm.

El tamaño nominal de la muestra ha de ser de 1 gramo. Se empleó un lote de 2 muestras iguales del recubrimiento de Al y un lote de 2 muestras cadmiadas de dimensiones aproximadas 20 x 10 x 3 mm que se cortaron en tamaños iguales de un peso aproximado de 1 gramo.

Las muestras deben ser homogéneas y para obtener resultados significativos, repetitivos y fiables en la determinación cuantitativa de una muestra, también es importante que ésta se encuentre libre de trazas de disolventes e impurezas.

Esta técnica determina el hidrógeno total del conjunto del recubrimiento y substrato independientemente de la forma en que se encuentre (molecular, atómico, etc). Se ha escogido esta técnica para determinar el contenido de hidrógeno elemental de las muestras de acero AISI 4340 recubiertas con Al por la técnica MOCVD y posterior aplicación de sellante porque es la única técnica disponible en el Área de Materiales Metálicos del INTA que permite analizar pequeñas cantidades de hidrógeno, hasta el orden de ppm. Pero hay que considerar los resultados del contenido de hidrógeno como orientativos porque, como se ha explicado en el párrafo anterior, dependen en gran medida de la homogeneidad de las muestras, lo cual es muy difícil de conseguir porque dependerá del tamaño de la muestra que se analice y del espesor del recubrimiento aplicado que puede variar de una muestra a otra. Por tanto habrá que analizar estos resultados teniendo en cuenta que se trata de una media semicuantitativa ya que no es posible analizar muestras idénticas.

Parámetros	N/A
Numero y dimensiones de las muestras	2 muestras AISI 4340 recubiertas de 20x10x3 mm
Muestras de control	2 muestras AISI 4340 cadmiadas de 20x10x3 mm
Criterio de aceptación	Medida orientativa del contenido de hidrógeno

Tabla 28. **Tabla resumen del ensayo de determinación de hidrógeno**



### 3.6.1.9. Ensayo de fragilización por hidrógeno y re-fragilización

La fragilización por hidrógeno ha sido definida como la pérdida de resistencia y ductilidad inducida por el hidrógeno que puede derivar en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas.

La interacción del hidrógeno con diferentes materiales es causa de fallo prematuro en distintas situaciones tal y como sucede en los trenes de aterrizaje de los aviones, los depósitos de combustible de refinerías y plantas químicas, las turbinas para la generación de energía eléctrica o las tuberías y válvulas para el transporte de líquidos y gases.

La fragilización por hidrógeno es especialmente devastadora debido a la naturaleza del fallo originado. Dicho fallo sucede a tensiones muy pequeñas (en comparación a las que serían necesarias en ausencia de hidrógeno), es bastante frágil y tiene un periodo de “incubación” tan variable que lo hace prácticamente impredecible.

En el caso del cadmiado electrodepositado sobre un componente de acero tratado térmicamente, si dicho componente va a someterse a altas tensiones (por encima de 1100 MPa o 160 ksi) es importante que el tratamiento térmico no disminuya la resistencia a fatiga del componente. Hidrógeno la fragilización no afecta la vida de fatiga. Las capas que tienen altos aceros residuales, como el cromo, afectan la vida de fatiga; sin embargo, no es la cuestión con cadmio.

Los aceros tratados por calor, en particular aquellos con recubrimientos electrolíticos y usados en condiciones de 35 HRC o superiores, son susceptibles a la fragilización por hidrógeno. El cadmio depositado a partir de una solución de cianuro tiene mayor probabilidad de producir fragilización por hidrógeno que cualquier otro recubrimiento electrolítico<sup>172</sup>.

Para minimizar los riesgos de la fragilización por hidrógeno en el proceso del cadmiado electrolítico se utilizan varios métodos entre los que se encuentra un tratamiento térmico de los componentes cadmiados en las 4 horas posteriores a la aplicación del cadmio con temperaturas comprendidas entre 175 °C y 205 °C con tiempos de 3 a 42 horas.

En virtud del comportamiento del cadmiado electrolítico frente a la fragilización por hidrógeno se han llevado a cabo ensayos de fragilización por hidrógeno y re-

fragilización de las probetas con recubrimientos alternativos al cadmio cuyo objetivo ha sido:

- Demostrar que la técnica MOCVD no contribuye a la fragilización por hidrógeno.
- Evaluar si el hidrógeno puede pasar a través del recubrimiento de Al generado por MOCVD durante el proceso de aplicación del sellante y su curado.
- Evaluar si la re-fragilización puede ocurrir debido a la corrosión galvánica entre la capa de Al depositada por MOCVD y el sustrato de acero AISI 4340.

El objetivo final de estos ensayos es determinar si es o no necesario la aplicación de un tratamiento térmico de re-fragilización o modificación del proceso de generación del recubrimiento, todo ello en el caso de que se detectara que existe fragilización por hidrógeno o re-fragilización.



Figura 44. Equipo de fragilización y re-fragilización del INTA.

Los ensayos de fragilización por hidrógeno y re-fragilización se han llevado a cabo en equipos de las instalaciones el INTA de aplicación de carga axial constante (figuras 44 y 45), de acuerdo con las normas ASTM F519 “*Standard test method for mechanical*

*hydrogen embrittlement evaluation of plating processes and service environments*<sup>173</sup> y ASTM F1624 “Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique”<sup>174</sup>.



Figura: 45. Probeta de fragillización lista para ensayar

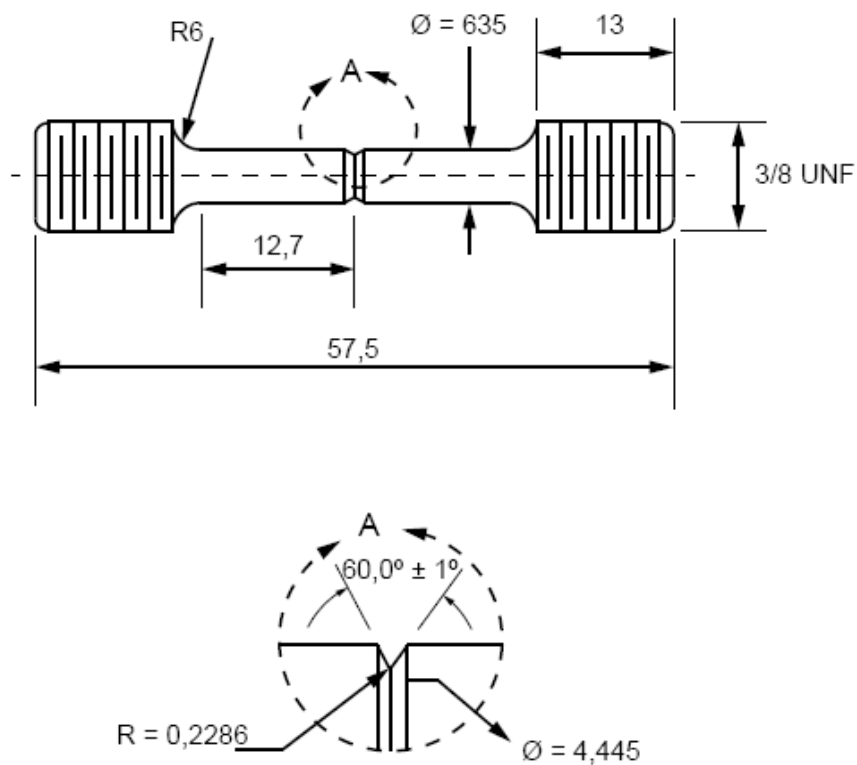


Figura 46. Geometría de las probetas para los ensayos de fragilización por hidrógeno y re-fragilización (medidas en mm).

Previamente al desarrollo de los ensayos de fragilización por hidrógeno y re-fragilización fue necesario llevar a cabo el ensayo sobre dos probetas sin recubrir del mismo material y con igual tratamiento térmico que las muestras recubiertas (acero AISI 4340) con el fin de determinar la carga de rotura en la entalla.

El ensayo de fragilización por hidrógeno se llevó a cabo en la atmósfera normal del laboratorio a temperatura y humedad ambiente. Se aplicó una carga constante, durante un mínimo de 200 horas, con un valor del 75% de la carga de rotura de la probeta entallada.

El criterio de aceptación que se ha seguido fue el fijado en el protocolo de ensayos RAMPE y que requería que ninguna de las muestras con los recubrimientos alternativos y ensayadas durante 200 horas debían presentar signos de fractura.

Parámetros	Condiciones de temperatura ambiente 200h en ensayo Aplicación de carga constante de 75% carga de rotura
Numero y dimensiones de las muestras	4 muestras por nivel de AISI 4340 recubiertas con las dimensiones de la figura 50.
Muestras de control	4 muestras por nivel de AISI 4340 cadmiadas con las dimensiones de la figura 50.
Criterio de aceptación	Ninguna de las muestras con los recubri- mientos alternativos al Cd y ensayadas durante 200 horas deben presentar signos de fractura.

**Tabla 29. Tabla resumen del ensayo de fragilización por hidrógeno**

El ensayo de re-fragilización se realizó sumergiendo la probeta en algunos de los siguientes medios acuosos: agua destilada, agua de mar sintética o una solución de propilenglicol y agua destilada en proporción 3:1. Para ello se emplearon unos vasos precipitados que contenían la disolución acuosa y en los que se sumergían las muestras tal y como se observa en la figura 47. Se aplicó, durante las primeras 24 horas, una carga constante del 45% la carga de rotura de la probeta entallada y posteriormente se incrementó la carga escalonadamente en valores de 5% por hora hasta la rotura de la probeta.



Figura 47. Probeta en ensayo de re-fragilización sumergida en un medio acuoso.

El criterio de aceptación seguido fue el detallado en el protocolo de ensayos RAMPE: la comparación de los resultados obtenidos con los de los recubrimientos de Cd de forma que las probetas recubiertas y ensayadas debieran soportar cargas de ensayo iguales o superiores que las cargas a las que se produce la rotura de los recubrimientos de Cd.

Parámetros	Inmersión en medio acuoso a temperatura ambiente Carga: 45% carga de rotura durante 24 h primeras y a continuación incrementar escalonadamente en valores de 5% carga rotura por hora.
Numero y dimensiones de las muestras	4 muestras por nivel de AISI 4340 recubiertas con las dimensiones de la figura 51.
Muestras de control	4 muestras por nivel de AISI 4340 cadmiadas con las dimensiones de la figura 51.
Criterio de aceptación	Las probetas recubiertas y ensayadas deben soportar cargas de ensayo iguales o superiores que las cargas a las que se produce la rotura de los recubrimientos de Cd

Tabla 30. Tabla resumen del ensayo de re-fragilización por hidrógeno

### 3.6.2. Ensayos de validación de los recubrimientos de difusión de Al para la aplicación corrosión a alta temperatura: turbinas energéticas

Los recubrimientos de Al sometidos posteriormente a tratamiento térmico para obtener las capas de difusión fueron evaluados con el fin de determinar su capacidad para proteger componentes de turbinas de generación de energía de vapor así como turbinas de gas y aeronáuticas frente a la corrosión a alta temperatura. En la tabla 31 se resumen los diferentes ensayos llevados a cabo sobre dichos recubrimientos así como sobre los sustratos sin recubrir.

APLICACIÓN	MUESTRAS	ENSAYOS
Turbinas aeronáuticas y de gas	René 80 recubierto y sin cubrir	Oxidación cíclica en aire
Turbinas de generación de energía de vapor	Sustrato P92 recubierto y sin recubrir	Oxidación isoterma en vapor
	Sustrato P92 recubierto y sin recubrir	Corrosión en caliente por sales fundidas
	Sustrato P91 recubierto y sin recubrir	Erosión

Tabla 31. Tabla resumen de ensayos de recubrimientos protectores de turbinas energéticas

#### 3.6.2.1. Ensayo de oxidación cíclica en aire

El ensayo de oxidación cíclica consiste en someter al material que se quiere estudiar a cambios bruscos de temperatura por espacios breves de tiempo.

Este ensayo se llevó a cabo en el INTA en un horno tubular con instalación horizontal (figura 48). Las muestras se colocaron en unos crisoles de alúmina los cuales se encentraban colgando de una varilla. Dicha varilla se encuentra unida a un cuerpo móvil, el cual, mediante unos raíles puede introducir o extraer las muestras del horno

por uno de sus extremos. Cuando las muestras se retiran del horno, la acción de un ventilador acoplado a la salida hace que las muestras se enfríen rápidamente.



Figura 48. Equipo de oxidación cíclica del INTA

Este proceso se realizó automáticamente mediante una programación previa del horno donde se especifica el número de ciclos térmicos, la temperatura de trabajo y el tiempo de cada ciclo térmico. El ciclo programado para este caso consiste en una rampa de 6 minutos de calentamiento desde 150 °C hasta 1100 °C. Una vez alcanzada la temperatura de 1100 °C, se mantuvo durante 56 minutos, pasados los cuales se procedió al enfriamiento brusco hasta 150 °C durante 3 minutos<sup>175,176,177</sup>. La atmósfera a la que se llevó a cabo el ensayo fue en aire.

Parámetros	Ciclos: 67, 146, 214 y 300 1100°C Aire
Numero y dimensiones de las muestras	Muestras de René 80 recubiertas con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Muestras de control	Muestras de René 80 sin recubrir con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Resultado	Curva de velocidad de oxidación por ciclos expresada en forma de pérdida de masa de las muestras respecto al n° de ciclos.

Tabla 32. Tabla resumen del ensayo oxidación cíclica en aire

Las muestras que se sometieron a este ensayo fueron material base René 80 recubiertas con aluminio mediante MOCVD y posterior tratamiento térmico de difusión y con unas dimensiones aproximadas de 20 x 10 x 3 mm. Dichas muestras recubiertas se han ido retirando del ensayo a diferente número de ciclos: 67, 146, 214 y 300 ciclos y se han pesado para determinar la curva de velocidad de oxidación por ciclos expresada en forma de pérdida de masa de las muestras por superficie de las misma respecto al número de ciclos.

### 3.6.2.2. Ensayo de oxidación isoterma en vapor

El ensayo de oxidación isoterma consiste en exponer a las probetas a las temperaturas deseadas al aire ambiental o a atmósferas controladas donde se puede controlar la humedad, etc.

El ensayo de oxidación en vapor de la probetas recubiertas se llevó a cabo en el INTA en un horno tubular en disposición horizontal (figura 49) a una temperatura de de ensayo de 600 °C y 650 °C y en atmósfera 100% vapor de agua<sup>178,179</sup>. Se realizó el ensayo a dos temperaturas pues son las condiciones promedio que se dan en las tuberías de los cambiadores de calor de las plantas de generación de energía. Las muestras que se sometieron a este ensayo fueron material base el acero ferrítico P92 recubiertas con aluminio mediante MOCVD y posterior tratamiento térmico de difusión y con unas dimensiones aproximadas de 20 x 10 x 3 mm.

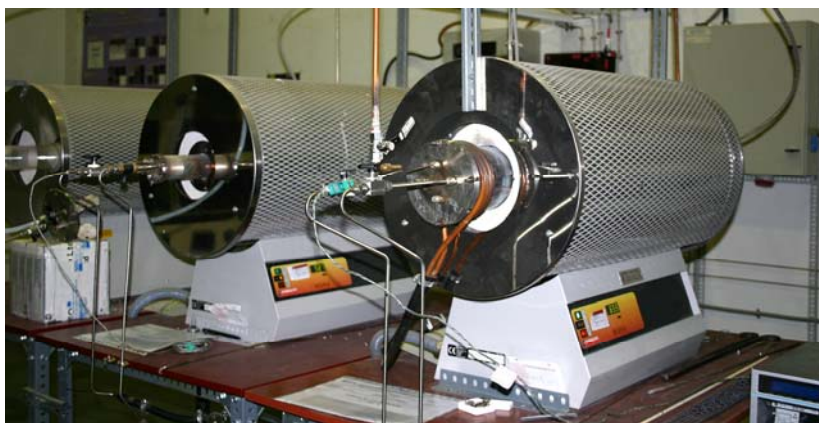


Figura 49. Equipo de oxidación isoterma en vapor del INTA



Para comenzar el ensayo se introdujeron las probetas a ensayar en unos crisoles de alúmina dentro del horno y posteriormente se procedió a cerrar el horno tubular, asegurándose de que no hubiera ninguna fuga. Se desplazó el aire del interior del horno haciendo circular un flujo de nitrógeno, el cual se mantuvo mientras el horno se calentaba hasta la temperatura de ensayo. Una vez alcanzada la temperatura de 600 °C o 650 °C, se cortó el flujo de nitrógeno y se abrió el paso al flujo de vapor de agua mediante una bomba peristáltica que controlaba el caudal de agua líquida que se introducía en el horno. La vaporización del agua líquida se consigue gracias al aporte de calor del horno, de forma que el agua líquida pasa por el interior de una espiral a través del horno tubular y se va vaporizando por acción del calor. Este flujo de agua, ya vaporizado, se introduce al interior del horno haciéndola circular a su través para salir por el otro extremo del horno y enfriarla mediante en un condensador (esquema del ensayo en al figura 50).

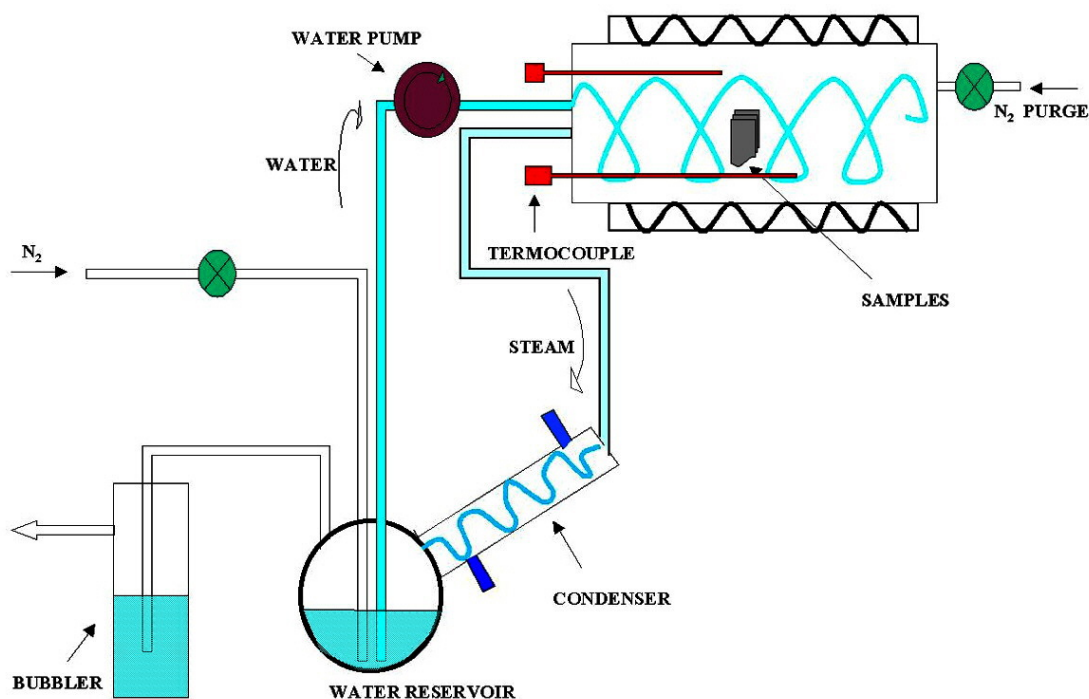


Figura 50. Esquema del equipo de oxidación isoterma en vapor del INTA

Para realizar las medidas de variación de peso o retirar las probetas del ensayo, se enfrían las probetas en el horno hasta una temperatura inferior a 300 °C en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación por acción del vapor, temperatura a la cual se sacan. El ciclo de recalentamiento (desde 300 °C hasta temperatura de ensayo) también se realiza bajo atmósfera de nitrógeno. Con el peso de las muestras se

determinó la curva de velocidad de oxidación por expresada en forma de variación de masa de las muestras por superficie respecto al tiempo.

Parámetros	Isotermo 600 °C y 650 °C Vapor
Numero y dimensiones de las muestras	Muestras de P92 recubiertas con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Muestras de control	Muestras de P92 sin recubrir con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Resultado	Curva de velocidad de oxidación expresada en forma de pérdida de masa de las muestras respecto al tiempo en ensayo

Tabla 33. **Tabla resumen del ensayo de oxidación isoterma en vapor**

### 3.6.2.3. Ensayo de corrosión en caliente por sales fundidas

El ensayo de corrosión en caliente por sales fundidas consiste en exponer a las muestras a unas condiciones que simulen las condiciones reales en las calderas de las plantas de generación de energía eléctrica:

[1] Temperaturas de 600°C

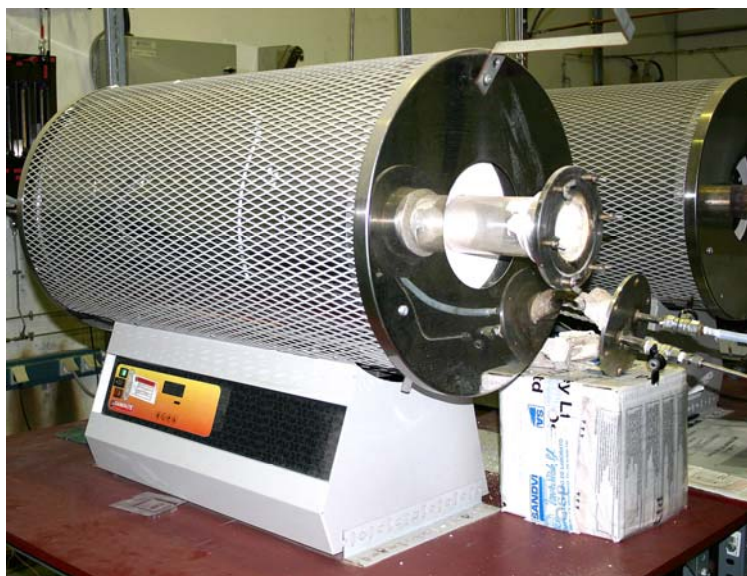
[2] Atmósfera de gases corrosivos constituida por, en % de volumen, 14% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 1% O<sub>2</sub>, 0.1% SO<sub>2</sub>, 0.01% HCl, balance de N<sub>2</sub>.

[3] Depósitos sólidos que consisten en una mezcla de cenizas extraídas de una de las calderas de la central de Endesa de Compostilla (puede observarse su composición se observa en la tabla 34) con 14% en peso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y con 1% en peso de KCl, para convertirlo en un ambiente aún más agresivo. Se ha considerado que los efectos corrosivos en las calderas, tanto de carbón como de biomasa, generalmente se deben a los altos contenidos de cloruros alcali, tanto en gas (HCl) como en las escorias (KCl) considerados generalmente<sup>180</sup>.

% Peso	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Cenizas Compostilla	55,3	24,7	7,26	2,38	1,32	0,70	3,42	1,08	2,00

Tabla 34. **Composición de la escoria empleada en el ensayo de corrosión por sales**

El ensayo de corrosión en caliente por sales de las muestras se llevó a cabo en el INTA en un horno tubular en disposición horizontal (figura 51). Las muestras que se sometieron a este ensayo fueron el material base acero ferrítico P91 sin recubrir así como muestras recubiertas con aluminio mediante MOCVD y con unas dimensiones aproximadas de 20 x 10 x 3 mm. El ensayo se llevó a cabo con y sin depósito de escorias, con el fin de estudiar la influencia de las escorias en la corrosión de los materiales. El tiempo de exposición final en ensayo fue de 1.000 horas.



**Figura 51. Ensayo de corrosión por sales del INTA**

Para comenzar el ensayo se introdujeron las probetas a ensayar, previamente identificadas, medidas y pesadas, en unos crisoles de alúmina dentro del horno y posteriormente se procedió a cerrar el horno tubular, asegurándose de que no hubiera ninguna fuga. En el caso del ensayo con depósito de escorias, antes de introducir las muestras dentro del horno con los crisoles, se calentaron a 100 °C en una placa calefactora, a continuación se les aplicó una disolución corrosiva preparada con las escorias (1 gramo de escorias en 5 ml de agua destilada) y posteriormente se secaron para eliminar el exceso de agua de la disolución. Se procedió a pesar las muestras con escorias para comprobar que se alcance ganancia de peso de  $1 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$ . Si el peso alcanzado era mayor que  $1 \text{ mg/cm}^2$ , se limpiaron las probetas con agua destilada en ultrasonidos y se volvieron a salar con la disolución de escorias. Si el peso alcanzado era menor que  $1 \text{ mg/cm}^2$  se volvían a ejecutar los pasos de salado con la disolución de escorias preparada.

Una vez las muestras, con o sin depósito de escorias, estaban en el interior del horno cerrado se procedió a desplazar el aire del interior del horno haciendo circular un flujo de argón, el cual se mantuvo mientras el horno se calentaba hasta la temperatura de ensayo. Una vez alcanzada la temperatura de 600 °C, se cortó el flujo de argón y se abrió el paso al flujo de la mezcla de gases corrosivos con un caudal de 200 ml/min controlado mediante un rotámetro.

Para realizar las medidas de variación de peso o retirar las probetas del ensayo, se enfrían las probetas en el horno hasta temperatura ambiente en atmósfera de argón para evitar la corrosión por acción de la mezcla de gases corrosivos, temperatura a la cual se sacan. El ciclo de recalentamiento (desde temperatura ambiente hasta temperatura de ensayo) también se realiza bajo atmósfera de argón. Una vez enfriado el equipo se sacan las probetas y se anota su peso. Para continuar con el ensayo se limpian las probetas y se repiten los pasos.

Parámetros	Isotermo 600 °C Gases corrosivos: 14% CO <sub>2</sub> , 10% H <sub>2</sub> O, 1% O <sub>2</sub> , 0.1% SO <sub>2</sub> , 0.01% HCl, balance de N <sub>2</sub> (% en volumen)
Numero y dimensiones de las muestras	Muestras de P91 recubiertas con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Muestras de control	Muestras de P91 sin recubrir con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Resultado	Curva de velocidad de corrosión por sales expresada en forma de pérdida de masa de las muestras respecto al tiempo en ensayo

Tabla 35. **Tabla resumen del ensayo de corrosión en caliente por sales fundidas**

#### 3.6.2.4. Ensayo de erosión

El desgaste puede ser definido como el daño superficial sufrido por los materiales después de determinadas condiciones de trabajo a los que son sometidos. Este fenómeno se manifiesta por lo general en las superficies de los materiales, llegando a afectar la sub-superficie. El resultado del desgaste, es la pérdida de material y la subsiguiente disminución de las dimensiones y por tanto la pérdida de tolerancias.

Este fenómeno, al igual que la corrosión, es una de las formas más importantes de degradación de piezas, elementos mecánicos y equipos industriales.

Existen diversos mecanismos por los que puede ocurrir el desgaste, uno de ellos es la erosión. El desgaste erosivo se presenta en la superficie de los cuerpos, resultado del impacto de partículas sólidas, líquidas o gaseosas que los impactan. Estas partículas pueden actuar solas o de manera combinada. La erosión afecta muchos materiales de ingeniería, especialmente elementos que componen maquinaria usada en la industria minera y en general toda pieza que sea impactada por cualquier tipo de partícula. En la industria energética los materiales del interior de las calderas sufren importante desgaste por erosión debido al impacto de las cenizas<sup>181</sup>.

Las partículas que causan el desgaste erosivo pueden estar en ambientes secos o húmedos pudiendo actuar en forma muy variadas. En este trabajo se va a estudiar el efecto de la erosión en seco sobre muestras con los recubrimientos protectores.

En la erosión en seco las partículas son arrastradas por aire u otro gas y son obligadas a impactar una superficie. Uno de los sistemas usados en ensayos de erosión a seco es presentado en la figura 52.

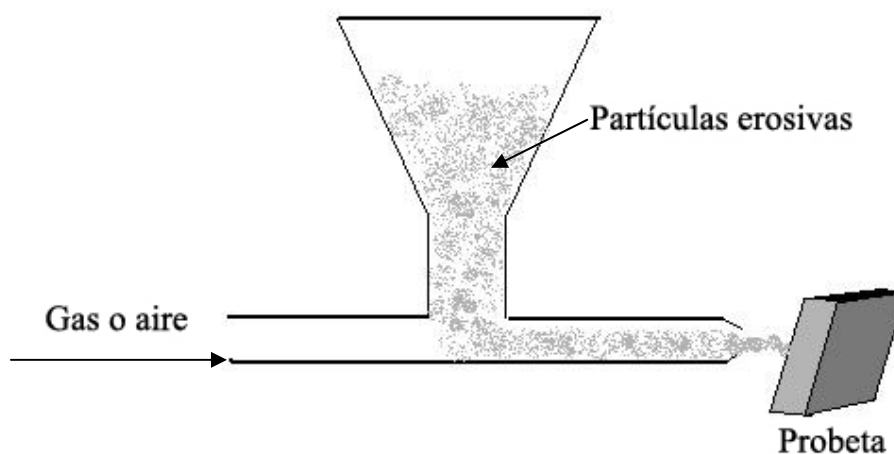


Figura 52. Esquema del mecanismo de desgaste erosivo en seco

En ensayo de erosión en seco llevado a cabo en las instalaciones del INTA (figura 53) se ha realizado sobre 3 muestras de cada material: sustrato P91 sin recubrir, el mismo sustrato oxidado durante 1000 h en atmósfera de vapor a 650 °C, y sobre los recubrimientos de Al difundidos depositados por MOCVD.

El equipo de erosión está constituido por un compresor de aire, un alimentador de las partículas erosivas, una cámara para la mezcla del aire con las partículas, y una boquilla por las que se proyectan las partículas mezcladas con el aire sobre las muestras. Las muestras son colocadas dentro de una cámara pudiéndose variar la distancia de impacto y el ángulo de impacto.



Figura 53. Equipo de erosión en seco del INTA

Parámetros del ensayo de erosión	
Temperatura	ambiente
Gas de arrastre	Aire
Presión	1 bar
Material erosivo	Corindón de grano F220
Distancia	140 mm
Ángulo de impacto	90° y 45°
Tiempo de ensayo	1, 3, 5, 10 y 15 minutos

Tabla 36. Parámetros empleados en el ensayo de erosión en seco.

Las muestras se colocan en el interior de la cámara del equipo a una distancia de 14 cm. El material erosivo empleado es alúmina blanca con tamaño de grano medio comprendido entre 53 y 62  $\mu\text{m}$ , denominado corindón F220. Las partículas sólidas

erosivas se cargan en el equipo y son proyectadas sobre las muestras empleado una corriente de aire comprimido a 1 bar. Los parámetros empleados de erosión están recogidos en la tabla 36.

Se emplearon ángulos de impacto de  $45^\circ$  o  $90^\circ$  con el fin de estudiar el efecto del ángulo de impacto y proporcionar condiciones de máxima erosión. Para erosión en ángulos cercanos a  $90^\circ$ , la energía de la partícula es consumida durante la deformación de la superficie y para ángulos menores, esa energía es utilizada en deformar y cortar el material de la superficie<sup>182</sup>. En la figura 54 son presentados esquemas que muestran la forma como partículas erosivas actúan en una superficie en dependencia del ángulo de incidencia.

La velocidad de erosión se midió como pérdida de masa de las muestras por unidad de superficie respecto al tiempo de ensayo. El ensayo se paró pasado 1, 3, 5, 10 y 15 minutos para pesar las muestras y obtener la velocidad de erosión representando la pérdida de masa por unidad de superficie respecto al tiempo de ensayo.

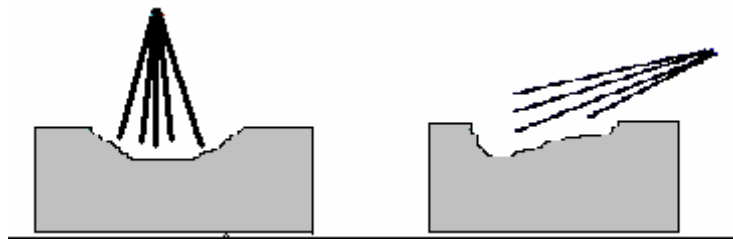


Figura 54. Erosión de una superficie según el ángulo de impacto a) normal y b) diferente de  $90^\circ$ .

Parámetros	Erosión en seco $45^\circ$ y $90^\circ$ $T^a$ ambiente
Numero y dimensiones de las muestras	3 Muestras de P91 recubiertas con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm 3 Muestras de P91 sin recubrir oxidadas 1000h en vapor a $650^\circ\text{C}$ con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Muestras de control	3 Muestras de P91 sin recubrir con las dimensiones de 20 x 10 x 3 mm
Resultado	Curva de velocidad de erosión expresada en forma de pérdida de masa de las muestras respecto al tiempo en ensayo

Tabla 37. Tabla resumen del ensayo de erosión en seco

### 3.7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se efectuó la caracterización de las muestras, recubiertas y ensayadas, mediante la utilización de técnicas de difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis espectroscópico por dispersión de energía (EDS) y microscopía óptica (MO).

#### 3.7.1. Preparación metalográfica de las muestras

Las muestras recubiertas se sometieron a análisis metalográfico. El análisis metalográfico es una técnica valiosa para poder observar el estado de los recubrimientos depositados. Nos va a permitir apreciar:

- [1] Espesor de las distintas capas que puedan apreciarse, tanto del recubrimiento de Al sin difundir con y sin tratamiento superficial como de las capas de difusión.
- [2] Zonas de posible desprendimiento del recubrimiento
- [3] Porosidad del recubrimiento
- [4] Fenómenos de difusión y fases generadas por la difusión.

A continuación se detallan las etapas de la preparación metalográfica:

##### 3.7.1.1. Proceso de corte

Para poder observar el comportamiento del recubrimiento y del sustrato, así como la interacción entre ambos, se realizó un corte transversal de la probeta.

El proceso de corte es una de las etapas más importantes de la preparación metalográfica de recubrimientos metálicos debido a que, sino se hace de forma correcta el recubrimiento puede deteriorarse e incluso llegar a desprenderse. Se utilizó un disco con filo de diamante para cortar la probeta por la mitad (figura 55).





Figura 60. Equipos de corte

### 3.7.1.2. Embutición

Para poder manejar la probeta de una forma cómoda a la hora del desbaste y posterior pulido es necesario embutir la pieza en una resina para darle consistencia. Se eligió el método de embutición en caliente con resina proxi (figura 56).



Figura 56. Equipo de embutición

### 3.7.1.3. Desbaste y pulido

Se realizó en una pulidora automática (figura 57) con papel de desbaste de tamaño de grano decreciente (120, 240, 320, 400, 600 y 1000 micras). Para efectuar el pulido y finalizar la preparación metalográfica se utilizó pasta de diamante como abrasivo con tamaño de partícula también decreciente (6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ ).



Figura 57. Equipo de desbaste y pulido

Posteriormente se pulió con sílice de tamaño de partícula de 0,1  $\mu\text{m}$  y para terminar se desengrasó en un baño de ultrasonidos, se limpió con etanol y se observó al microscopio óptico para determinar si la preparación de la superficie de la probeta fue correcta o requería alguna modificación.

## 3.7.2. Técnicas de caracterización empleadas

### 3.7.2.1. Técnicas analíticas

#### 3.7.2.1.1. Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica se realizó un estudio preliminar de las muestras con y sin recubrimiento, así como de las muestras ensayadas.

La observación metalográfica fue llevada a cabo mediante la utilización de un microscopio óptico (figura 58), marca Leica modelo MEF4M equipado con una cámara marca Leica DC 180. Además se analizó la porosidad del recubrimiento mediante un analizador de imágenes Leica Q550 MW con el que está equipado el microscopio óptico.



**Figura 58. Microscopio óptico del INTA**

#### 3.7.2.1.2. Microscopía electrónica y análisis EDS

La microscopia electrónica de barrido es una técnica ampliamente utilizada como herramienta para la investigación en el campo de los materiales, debido, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo lo que permite la visualización tridimensional. Por lo general, estos equipos también cuentan con una sonda de microanálisis de energías dispersas de rayos X, que permite además hacer una caracterización cualitativa como semicuantitativa de los elementos químicos.

En esta técnica un haz de electrones procedentes de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra.

Como consecuencia de la interacción de estos electrones con la muestra se generan una serie de señales que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener información de la morfología de la muestra.

Mediante esta técnica se han realizado análisis puntuales y mapas de distribución semicuantitativa de elementos de las muestras recubiertas, tanto ensayadas como sin

ensayar, así como de las muestras de referencia (sustratos sin recubrir y Cd electrolítico) para determinar las variaciones microestructurales, nuevas fases y compuestos formados y las diferentes capas que se generan durante los ensayos de deposición u oxidación.

Se han empleado dos equipos de microscopía electrónica de barrido (MEB): un microscopio JEOL modelo JSM-840 equipado con un microanalizador EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de la marca Kevex con un filamento de W y también un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC) Jeol 6500F que cuenta con un microanalizador por dispersión de energías de rayos X (sistema EDS) Oxford Inca con un filamento de  $B_6La$  (figura 59). Este último microscopio permite además la detección de óxidos.



**Figura 59. Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC) del INTA**

#### 3.7.2.1.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de determinación estructural, composicional e identificación que se basa en hacer pasar por una muestra cristalina un haz de rayos X. Este haz difracta en varias direcciones, debido a la simetría de la estructura cristalina, que da lugar a un patrón de intensidades que, mediante la ley de Bragg, permite resolver la estructura cristalina de la muestra mediante de la obtención de las distancias interplanares de los planos atómicos a partir del ángulo de difracción.

Permite la determinación de la composición e identificación las fases de la muestra a estudiar.

El proceso que tiene lugar es el siguiente: Si se utiliza una radiación monocromática se puede medir la radiación difractada que llega al detector en cada valor del ángulo  $2\theta$ , que se relaciona por la ley de Bragg con un espaciado determinado. La relación entre la ordenación atómica regular del cristal y las direcciones en las que se suman las intensidades de las ondas difundidas viene dada por la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad [8]$$

donde:

$n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es el espaciado interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

Se obtienen los denominados diagramas de difracción o difractogramas formados por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares  $2\theta$ , de las reflexiones que representan. Estos difractogramas son una representación de la imagen de la estructura cristalina que se obtiene en el espacio recíproco. La información contenida en el difractograma depende del fenómeno de difracción en sí y de la naturaleza de la muestra, así como del sistema empleado para detectarla, pudiendo ser:

- Estructural, es la información básica, ya que las posiciones e intensidades de las reflexiones dependen de la estructura de las fases presentes en la muestra;
- Orden-desorden,
- Cualitativa,
- Cuantitativa,
- Estructura de agregados policristalinos (tamaño de cristalito, textura y orientación preferente, tensiones residuales).

Los espectrómetros de difracción de rayos X constan de un tubo generador de rayos X, dispositivo de soporte de la muestra, goniómetro y sistema de detección y tratamiento de los resultados.



Figura 60. Difractómetro de rayos X del INTA

El estudio de la composición de las capas del recubrimiento y los tipos de óxidos formados sobre la superficie de los aceros tanto recubiertos como sin recubrir, después de haber sido sometidos a los diferentes ensayos a alta y baja temperatura, se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X empleando un ángulo de incidencia normal de  $20^\circ$  a  $140^\circ$ . Para ello se empleó un difractómetro de rayos X (X'Pert Pro de Panalytical) provisto de cátodo de Cobre. La potencia utilizada en el análisis fue de 45 Kilovoltios y 40 miliamperios (figura 60).

### 3.7.2.2. Técnicas computacionales

#### 3.7.2.2.1. Software de Dinámica de Fluidos Computacional: FLUENT

La mecánica de fluidos, es la parte de la física que se ocupa de la acción de los fluidos en reposo o en movimiento, así como de las aplicaciones y mecanismos de ingeniería que utilizan fluidos. La mecánica de fluidos es fundamental en campos tan diversos como el aeronáutico y acceso al espacio, la ingeniería química, civil e industrial, la meteorología, las construcciones navales y la oceanografía. A la CVD también se pueden aplicar conceptos básicos de mecánica de fluidos para describir la dinámica de los fluidos y la transferencia de masas en la fase gaseosa.

La mecánica de fluidos puede subdividirse en dos campos principales: la estática de fluidos, o hidrostática, que se ocupa de los fluidos en reposo, y la dinámica de fluidos, que trata de los fluidos en movimiento y es lo que se va a analizar en esta Tesis Doctoral.

Para el estudio de modelos matemáticos que describen problemas de dinámica de fluidos, a menudo se requiere la resolución de ecuaciones en derivadas parciales. Una vez definidas las ecuaciones, aparece otro problema relacionado con el posible tratamiento que se pueda hacer de dichas ecuaciones usando técnicas computacionales. Por medio de los ordenadores resulta muy fácil resolver una ecuación o sistema de ecuaciones algebraico, sin embargo, las ecuaciones que estudian el movimiento de fluidos son ecuaciones diferenciales no lineales. Resulta obligatorio realizar la transformación en ecuaciones de forma que puedan ser resueltas por un ordenador. Este paso de las ecuaciones diferenciales a sus equivalentes lineales constituye un nivel de aproximación y normalmente recibe el nombre de *discretización* de las ecuaciones. Para ello, se consideran discretizaciones por elementos finitos, volúmenes finitos o diferencias finitas para aproximar de forma adecuada el problema continuo, capturando de forma precisa las características de los procesos físicos que son descritos por ellos.

En cuanto a la geometría a estudiar, se debe señalar que la aproximación a la que debe someterse no sólo es de orden descriptivo respecto a su contorno sino que además ha de establecerse la definición del espacio ocupado por el fluido. En este sentido, resulta imprescindible referir los puntos a un determinado sistema de coordenadas en los que se pretenderá resolver las ecuaciones para obtener las soluciones de las variables deseadas. Aunque el campo fluido sea un continuo, no se puede pretender resolver las ecuaciones en todos los puntos de un determinado volumen, porque entonces se tendría un número enorme de ecuaciones a resolver. Por tanto, hay que elegir cierto conjunto de puntos en los que se resolverán las mencionadas ecuaciones y que serán los puntos dónde finalmente se conocerán los valores de las variables fluidas. La definición de estos puntos es lo que se denomina habitualmente *discretización espacial* del dominio (también se habla de generación del mallado). El proceso descrito no deja de ser otra aproximación que se introduce en el cálculo y que define el nivel de aproximación espacial.

En el caso de tener ecuaciones que dependan de la variable del tiempo (flujo no estacionario) es esencial la definición de un nivel de aproximación temporal. No es posible tampoco estudiar la evolución de las variables en el tiempo de forma continua.

El nivel indicará la forma de modelizar la evolución real introduciendo lo que se denomina *discretización temporal* del sistema de ecuaciones. A partir de la solución calcula se podrá realizar un promedio temporal oportuno para estudiar ciertas características medias del flujo que dependan de la evolución de las variables con el tiempo.

Resumiendo, desde el modelo matemático (ecuaciones diferenciales no lineales) que aproxima la realidad física en un medio continuo se llega a un número finito de ecuaciones algebraicas que eliminan algún término de las ecuaciones de partida y que aproximan la evolución temporal real que, tras resolver con técnicas apropiadas, proporcionan una aproximación al valor de las variables incógnita en los puntos elegidos como discretización espacial del dominio de cálculo. En definitiva, se establece un nivel de aproximación numérico límite por debajo del cual será imposible acercarse al valor real de las variables en los puntos elegidos. Sin embargo, desde un punto de vista ingenieril, el proceso descrito es perfectamente válido y ha significado a lo largo de la evolución de las técnicas numéricas, la posibilidad de mejorar diseños y ahorrar mucho esfuerzo que de otra manera supondría trabas salvables a la evolución de muchos sectores industriales.

Los métodos numéricos aplicados a la Mecánica de Fluidos resultan una herramienta muy útil para el diseño y análisis de las distintas situaciones prácticas en las que se utilizan los fluidos.

La dinámica de fluidos computacional (o CFD, acrónimo de las palabras inglesas “Computational Fluid Dynamics”) consiste en el análisis del movimiento de los fluidos mediante simulaciones con ordenadores. El objetivo de CFD es la aplicación de los explicado en los párrafos anteriores, la búsqueda de una solución aproximada de las ecuaciones que gobiernan el movimiento de los fluidos, discretizando o dividiendo el dominio del cálculo en pequeños elementos y resolviendo allí dichas ecuaciones.

Para estudiar las condiciones de trabajo del reactor de MOCVD se recurrió a la dinámica de fluidos computacional (CFD) mediante el empleo del software Fluent.

Fluent es el programa de mayor preferencia de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) para una gran variedad de flujos, incompresibles (subsónico), medianamente compresibles (transónico) y altamente compresibles (supersónicos e hipersónicos).



Fluent provee múltiples opciones de solución que combinado con métodos de mallado Multigrid para mejorar la convergencia, obtenemos soluciones eficientes y precisas para un amplio regimenes de flujos. La variedad de modelos físicos en Fluent permite predecir con gran exactitud flujos laminares y turbulentos, transferencia de calor (radiación, convección, conducción), reacciones químicas, flujos multifásicos y otros fenómenos involucrados; teniendo en Fluent una gran capacidad de flexibilidad de mallas, siendo capaz de que automáticamente cambie la malla durante el proceso de solución.

Fluent tiene además la capacidad de mallado dinámico para modelar flujo alrededor de objetos que se mueven durante la simulación mediante un software denominado Gambit cuya interfaz es sencilla.

El resultado del análisis de la dinámica de fluidos en el interior del reactor de MOCVD se puede caracterizar mediante las líneas de corriente (figura 61). Éstas sirven para la representación gráfica de los flujos llamados bidimensionales, que pueden representarse fácilmente en un plano, ya que, en éste caso, la velocidad no tiene componente normal al plano de dibujo y la corriente en todos los planos paralelos al dibujo es idéntica. Es una línea imaginaria que es tangente en todos sus puntos al vector velocidad de distintas partículas en un instante dado. Las líneas de corriente pueden ser convergentes, divergentes o paralelas, pero nunca se cruzan, ya que esto implicaría que en un punto dado existieran dos velocidades en un mismo instante, lo cual no es físicamente posible. En el momento en que se obtiene la gráfica de las líneas de corriente de un determinado flujo a través de un objeto o viceversa, se puede visualizar fácilmente en que zonas éstas líneas de corriente se separan provocando que la velocidad sea menor que la velocidad original del flujo y en que zonas se aproximan entre si las líneas, lo que provoca una mayor velocidad que la original; lo anterior da origen a que la cantidad de flujo que pasa por una determinada zona del objeto sea diferente a la otra.

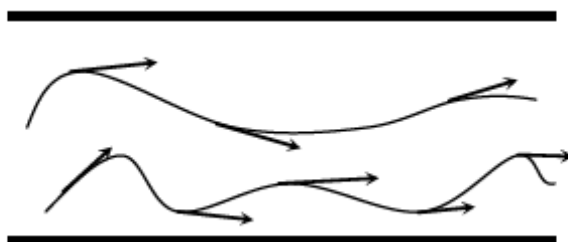


Figura 61. Líneas de corriente

En el estudio del comportamiento de un fluido resulta de mucha ayuda el definir si el movimiento de sus partículas es en forma ordenada (flujo laminar) o desordenada (turbulento), ya que en el primer caso las trayectorias de las partículas serán más o menos paralelas entre si y todas ellas tenderán a tener la misma velocidad, pero en el segundo caso las trayectorias serán desordenadas y la velocidad de las partículas tenderán a ser diferentes, por lo que será necesario definir una velocidad promedio de todas ellas o de la masa líquida en movimiento, para poder calcular el caudal que fluye por un determinado conducto. También es de mucha utilidad para la clasificación de los flujos, de acuerdo a la relación entre las fuerzas de inercia y las debidas a la viscosidad, por medio del número adimensional de Reynolds (Re) y el de Knudsen (Kn):

$$Re = \frac{\rho v_s D}{\mu} \quad [9]$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $v_s$  la velocidad característica del fluido, D el diámetro de la tubería a través de la cual circula el fluido o longitud característica del sistema y  $\mu$  la viscosidad dinámica del fluido.

$$Kn = \frac{\lambda}{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi v^2 P L} \quad [9]$$

donde  $\lambda$  es el promedio del recorrido libre molecular y L una escala de longitud física representativa.

Re define el límite entre los regímenes de flujo, el régimen laminar ( $Re < 2000$ ) y el turbulento ( $Re > 4000$ ). El mecanismo y muchas de las razones por las cuales un flujo es laminar o turbulento es todavía hoy objeto de especulación. Para valores de  $2000 < Re < 4000$  el régimen se denomina de transición. La mayoría de los procesos de CVD operan en régimen laminar debido al bajo caudal de precursor. El número de Knudsen define los límites entre el flujo laminar, intermedio y molecular. Calculando el número de Knudsen es fácil saber cuándo puede describirse el comportamiento de líquidos y gases mediante las ecuaciones de la dinámica de los fluidos. En efecto, si el número de Knudsen es menor a la unidad, la hipótesis del continuo podrá ser aplicada; si el número de Knudsen es similar a la unidad o mayor, deberá recurrirse a las ecuaciones de la mecánica estadística para describir el comportamiento del sistema<sup>183,184,185</sup>.

#### 3.7.2.2.2. Software de para análisis de datos de fatiga: SAFD

Para el análisis de los datos del ensayo de fatiga se empleó un programa informático llamado SAFD (*“Statistical Analysis of Fatigue Data”*) desarrollado por la Instituto alemán IWN (*“Institute for Materials Applications in Mechanical Engineering”*). El programa permite la ilustración gráfica de los clásicos diagramas clásico diagramas  $\sigma$ -N, o curva de Whöler.

La aplicación recibe los datos iniciales de un archivo de texto alojados en forma tabular: el número de ciclos (Ni), la tensión a la que se ha realizado el ensayo ( $\Delta\sigma_i$ ), la longitud de las probetas ensayadas y el carácter de dato censurado o no. Un dato censurado es el obtenido de un ensayo en el que la probeta no ha llegado a romper, ya sea por haber llegado al límite del número de ciclos fijado, o por otras razones accidentales. Aquí se puede ampliar el concepto de dato censurado al asociado a roturas prematuras o anómalas, que corresponden a mecanismos de rotura generados por condiciones tensionales, geométricas o microestructurales inaceptables, tales como roturas en la zona de anclaje, roturas debidas a defectos superficiales excepcionales, etc.

Tras un tratamiento previo de los datos (transformación de los datos, obtención de medias y desviaciones de los niveles a analizar, etc.), se seleccionan los niveles y/o los datos que se van a incorporar al análisis.

Posteriormente la aplicación definirá el Campo  $\sigma$ -N, mostrando en pantalla los datos experimentales a analizar y los valores de los datos censurados esperados, así como los parámetros obtenidos y la siguiente gráfica  $\sigma$ -N, tanto en semi-logarítmico como doble-logarítmico, con las asíntotas vertical y horizontal y curvas de isoprobabilidad para  $P = 10 \%$ ,  $P = 50 \%$  y  $P = 90 \%$ .

## 4.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos de los diferentes ensayos:

En primer lugar, ensayos para optimización de las condiciones de deposición de los recubrimientos de Al mediante la incorporación de una serie de mejoras en el sistema MOCVD del INTA, ensayos para el estudio de la dinámica de fluidos en el interior del reactor y ensayos de optimización de las variables de proceso con la cuales se obtiene el recubrimiento de Al optimizado.

En segundo lugar, ensayos de generación de los recubrimientos protectores y análisis de la microestructura de los mismos.

Y por último se estudian las propiedades de los recubrimientos protectores realizando para ello una serie de ensayos a temperatura ambiente, en el caso del reemplazo de cadmio, y otra serie de ensayos a alta temperatura en la aplicación de protección de turbinas energéticas. Los mismos ensayos se han llevado a cabo sobre muestras de control cadmiadas, para el caso de la aplicación de reemplazo de cadmio, y sobre sustratos, en el caso de la aplicación de protección de componentes de turbinas energéticas, a fin de establecer criterios comparativos.

### 4.1. ENSAYOS PARA OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al

En este apartado se describen, en una primera fase de los ensayos de deposición, las mejoras que se han ido incorporando al sistema MOCVD y el estudio de dinámicas de fluidos realizado en el interior del reactor con el fin de mejorar la uniformidad. En una segunda fase se analiza la influencia de las diferentes variables del proceso – temperatura de evaporación y de deposición del precursor, presión total del sistema, caudal del precursor y del gas inerte para dilución – en la calidad del recubrimiento.

De este estudio se muestra el análisis metalográfico de los recubrimientos de Al por MOCVD obtenidos en cada ensayo de deposición con el objetivo de determinar las variables del proceso con las que se obtiene el recubrimiento de Al de mejor calidad. Por último se realiza un análisis metalográfico de dicho recubrimiento de Al optimizado.

#### 4.1.1. Mejoras del sistema MOCVD

A medida que se han ido realizando ensayos de deposición de los recubrimientos por MOCVD, se han ido introduciendo las siguientes mejoras en el sistema:

##### 4.1.1.1. Automatización de las diferentes variables de proceso

Para un mejor control del proceso se ha ido monitorizando el registro de medidas de las diferentes variables del proceso y se ha ido implantando un control automático de las mismas.

Desde el inicio de la puesta en marcha de planta de MOCVD, el registro de medidas de temperatura y presión del sistema se monitorizaron. No pasó lo mismo con el caudal de TIBA que se controlaba manualmente mediante una válvula micrométrica de un rotámetro a la par que se medía la pérdida de peso de la botella de almacenaje del TIBA en función del tiempo. Mediante un cálculo matemático, con los valores de peso de la botella y empleando la densidad del TIBA a temperatura ambiente, se obtenía el caudal aproximado del precursor.

Como mejora se implantó una caudalímetro másico que daba mediciones del caudal de TIBA. Posteriormente se instaló una válvula micrométrica asociada a dicho caudalímetro con el fin de que el control del caudal de TIBA fuera automático y no manual, como se venía haciendo, mediante un rotámetro.

Una vez instalado se procedió a fijar las variables de control del caudalímetro y a comprobar su funcionamiento en ensayos de deposición.

#### 4.1.1.2. Mejora de la uniformidad del flujo gaseoso dentro del reactor

En los ensayos de deposición de Al se comprobó que la ganancia en peso de las muestras variaba en función de la posición que ocupaba la muestra dentro del reactor debido a que el flujo gaseoso en su interior no era uniforme.

Se incorporó al reactor un difusor, en la entrada de los gases reactantes, con el fin de mejorar la uniformidad del flujo gaseoso. Se llevaron a cabo ensayos de deposición con el difusor y se comprobó que la ganancia de peso de las muestras resultó ser más uniforme que en los ensayos de deposición sin difusor sin depender de la posición que ocupaba la muestra en el reactor.

#### 4.1.1.3. Mejora de la uniformidad de la temperatura dentro del reactor

La temperatura dentro del reactor se ha medido en diferentes posiciones del mismo mediante la utilización de 5 termopares tipo K. Se han llevado a cabo diferentes ensayos variando la temperatura de los tres hornos del reactor con el fin tener una mayor zona isoterma dentro del reactor. Además se han colocado materiales refractarios en la brida inferior del reactor para disminuir lo máximo posible las pérdidas de calor por esa zona.

#### 4.1.2. Estudio de la dinámica de fluidos en el interior del reactor

Este estudio fue motivado por la detección de deposición defectuosa (porosa y dependiente de la situación del objeto dentro del reactor) a raíz de comprobar que la ganancia de peso de las muestras variaba en función de la posición que ocupaba la muestra dentro del reactor debido a que el flujo gaseoso en su interior no era uniforme. Se consideró por tanto la posibilidad de estudiar las condiciones de trabajo del reactor mediante dinámica de fluidos computacional (CFD) para lo que se utilizó el programa Fluent.

Las mallas se realizaron con el mallador Gambit, el software de Fluent para generación de geometrías y mallas. Se utilizaron mallas no estructuradas de tetraedros, teniendo la malla de mayor tamaño unas 400.000 celdillas

En la figura 67a se muestra el esquema del reactor de partida que se encuentra en posición vertical. Aunque en el esquema se observa que hay cuatro entradas posibles al reactor para el gas, en principio el serpentín que conduce el gas al reactor accede sólo a una de ellas. Por tanto la entrada del precursor al reactor se produce por la zona inferior del reactor desde un depósito de TIBA líquido a 20 °C, desde el que se evapora pasando por un serpentín de sección constante igual al conducto de entrada y entrando al reactor a 180 °C. El reactor se calienta a través de su pared con un horno calefactor de 3 zonas manteniéndose la temperatura en su interior constante en un rango de 275 °C - 300 °C. Se consideró un gasto másico aproximado del precursor líquido de 1,5 g/min. Las condiciones de presión de entrada al reactor se ajustaron para conseguir este gasto másico. La salida del reactor está conectada a una bomba rotativa de vacío de forma que la presión de trabajo es del orden de 0,2 mbar – 0,5 mbar. Teniendo en cuenta las presiones tan bajas a las que se opera se supuso que el fluido de trabajo es un gas ideal.

#### 4.1.2.1.1. Hipótesis asumidas

El análisis de la dinámicas de fluidos dentro del reactor de CVD implicó tomar una serie de hipótesis y simplificaciones de la realidad para poder hacer una aproximación analítica al problema: flujo estacionario, isentrópico, unidimensional y gas perfecto. No se tuvieron en cuenta las aportaciones de calor pues no eran objeto de modelización aunque estuvieran presentes en el proceso real, sino que consideramos que la temperatura en el interior del reactor se mantuvo en un rango determinado a lo largo del proceso.

En este estudio tampoco se tuvieron en cuenta las reacciones químicas que se producen en el proceso real. Aunque sin duda son de gran importancia en el fenómeno completo son también de gran complejidad por lo que se partió de la suposición de que uniformizando el flujo se mejoraría el proceso. Tampoco se tuvo en cuenta el intercambio de calor en el reactor, centrándose únicamente en el flujo de fluidos en su interior.

Desde el primer momento el principal problema fue la incertidumbre en cuanto a los datos fundamentales para plantear correctamente el problema. No se ha dispuesto de un modelo adecuado para el gas a las condiciones a las que se estaba usando, ya que el fabricante del precursor TIBA sólo proporciona datos hasta temperaturas bastante inferiores<sup>141</sup>. Tampoco se disponían de medidas de presiones estáticas ni totales ni a la entrada ni a la salida del reactor. La única medida de presión y temperatura de la que disponemos está tomada en la tapa de entrada del reactor, y sabemos también el caudal de entrada.

#### 4.1.2.1.2. Cálculos fluidodinámicos con Fluent

Los cálculos del régimen fluidodinámico del fluido en el interior del reactor se realizaron utilizando el programa comercial FLUENT, en régimen laminar (característico de los sistemas CVD), con mallas no estructuradas para unas condiciones de presión de 0,5 mbar (se supuso presión y velocidad uniforme en una sección del depósito) y de temperatura de 300 °C, y tomando como longitud característica para el número de Reynolds el diámetro del reactor.

Los casos fluidodinámicos que se reprodujeron mediante el programa FLUENT fueron los siguientes:

- [1]** Geometría original: precursor gaseoso entrando por una sola de las cuatro entradas inferiores no simétrica de diámetro  $\frac{1}{4}$ ", cuyo esquema viene representado en la figura 62a. En este caso se pretendía reproducir las condiciones iniciales de funcionamiento del reactor para comparar posibles mejoras en el sistema. Estas mejoras se buscaron a través de los mecanismos que se plantean a continuación y cuyos esquemas se aprecian en las figuras 62b a 62f :
- [2]** Búsqueda de la simetría en la entrada del gas: utilizando varios orificios de entrada o cambiando la geometría inicial para que la entrada fuera coaxial con el reactor.
- [3]** Aumento de la sección de entrada: empleando varios orificios de entrada o cambiando la geometría inicial de modo que el orificio de entrada tuviera una sección mayor.
- [4]** Estudio del efecto de un difusor en los distintos casos: geometría original y dos entradas.



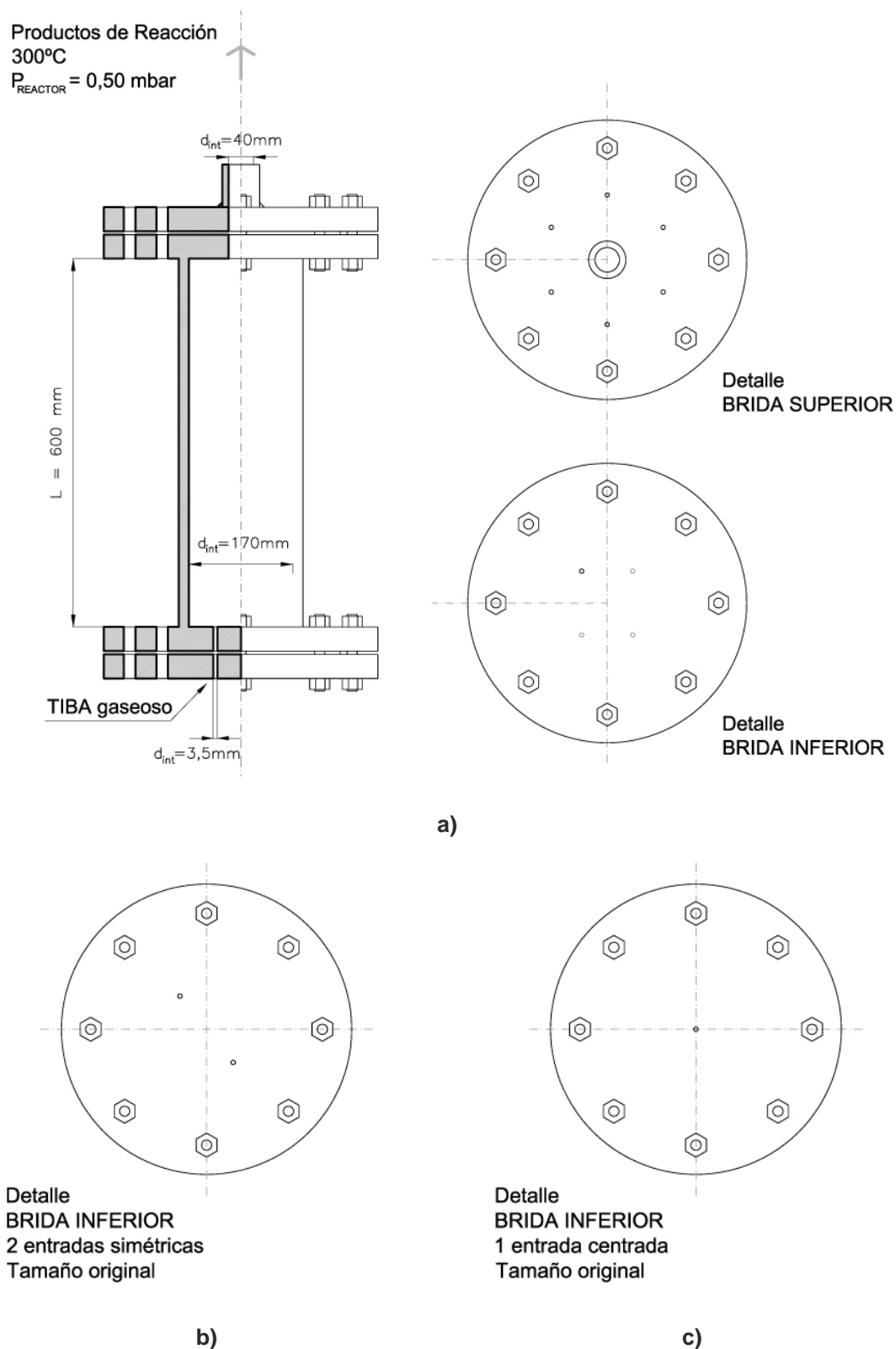
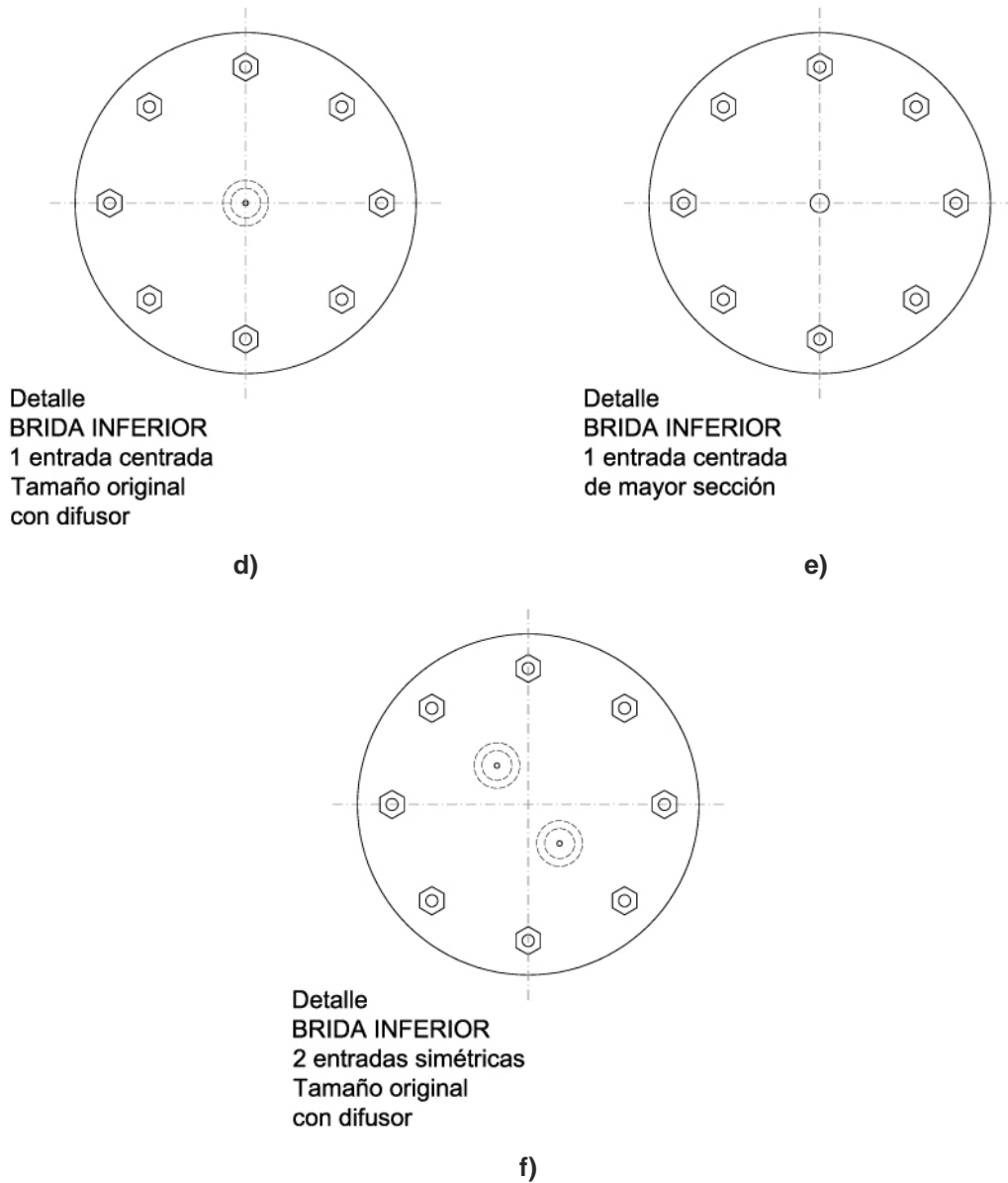


Figura 62. Esquema del reactor y diferentes disposiciones de la entrada del precursor:  
a) Disposición original; b) Dos entradas simétricas del tamaño original y no centrada;  
c) Una única entrada coaxial centrada de tamaño original



**Figura 62 (continuación).** Esquema del reactor y diferentes disposiciones de la entrada del precursor: d) Una única entrada coaxial centrada de tamaño original con difusor; e) Una única entrada coaxial centrada de tamaño original de mayor sección; f) Dos entradas simétricas del tamaño original y no centradas, con difusor

#### 4.1.2.2. Estudio de la dinámica de fluidos para la geometría original

En este caso se pretendía reproducir las condiciones iniciales de funcionamiento del reactor para comparar posibles mejoras en el sistema.

A continuación se presentan los resultados de los perfiles de velocidad y las líneas de corriente que se reprodujeron mediante el programa FLUENT para el caso de la geometría original del reactor. El precursor gaseoso entra por una sola de las cuatro entradas inferiores posibles que además no está centrada (véase esquema en la figura 62a).

En la configuración inicial se aprecia que existen grandes zonas con flujo inverso y asimetría del mismo. Se observa cómo el flujo no es simétrico debido a que la entrada del precursor en estado gaseoso se efectúa por un lado del reactor y no por el centro. Además el flujo que atraviesa el reactor lo hace con recirculaciones muy violentas (sentido de la salida hacia la entrada del reactor). La mayor parte del flujo no pasa por la zona útil del reactor que se concentra en la zona central del reactor que tiene 200 mm de longitud.

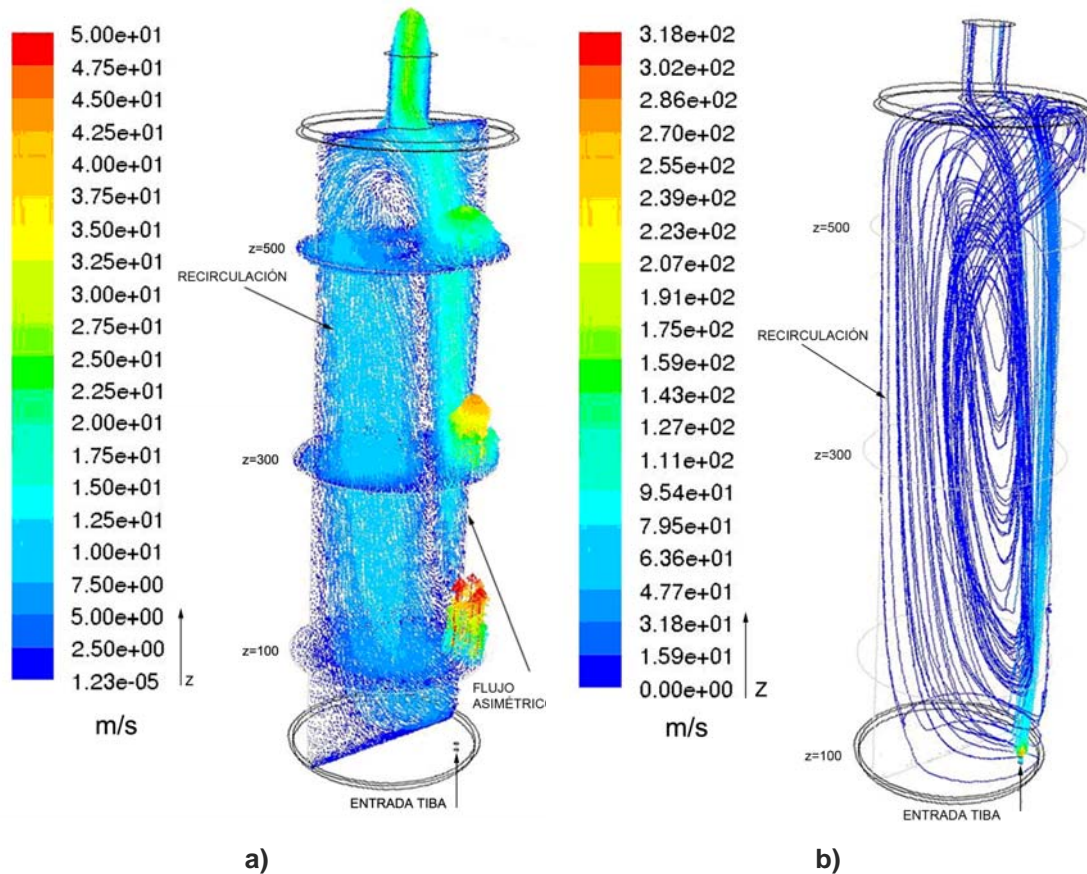


Figura 63. Geometría original, una entrada no centrada tamaño original: a) vectores de velocidad y b) líneas de corriente desde la entrada.

En las figuras 63a y 63b en las que se representan los vectores de velocidad y las líneas de corriente respectivamente, se observa claramente que la mayoría del interior del reactor se ve afectado por la recirculación. Por otro lado la parte en la que el flujo es sin recirculación (el sentido es de la entrada hacia la salida), lo hace a gran velocidad y muy cerca de las paredes del reactor evitando al zona útil del reactor y sobre el que se colocan las muestras para recubrir.

A la vista de los resultados obtenidos con FLUENT se plantean posibles mejoras de la uniformidad del flujo en el interior del reactor a través de diferentes mecanismos: introducción del precursor al reactor de forma simétrica; aumento de la sección de entrada, bien empleando varios orificios de entrada o bien cambiando la geometría inicial de modo que el orificio de entrada tuviera una sección mayor; incorporación de un difusor, etc. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las situaciones planteadas.

#### 4.1.2.3. Estudio de la dinámica de fluidos para una geometría modificada.

##### 4.1.2.3.1. Dos entradas simétricas del tamaño original y no centradas

Con esta configuración se busca la simetría en la entrada del gas empleando varios orificios de entrada, dos simétricos, en lugar de uno solo no centrado como había en la geometría original (véase esquema de la figura 62b).

Se observa una mejora en la uniformidad del flujo de forma que el flujo reverso ya no aparece en la sección  $z = 500$  mm, como puede apreciarse en las figuras 64a y 64b, pero sí en las otras dos secciones a 100 mm y 300 mm.

Aunque la modificación de dos entradas simétricas, en lugar de una sola no centrada, mejora ligeramente la situación original del flujo en el interior del reactor, seguimos encontrando dos chorros a gran velocidad que fluyen cerca de la pared del reactor hasta la mitad del mismo, teniendo de nuevo altas velocidades, grandes zonas de recirculación y enormes gradientes de velocidad (figuras 64a y 64b).

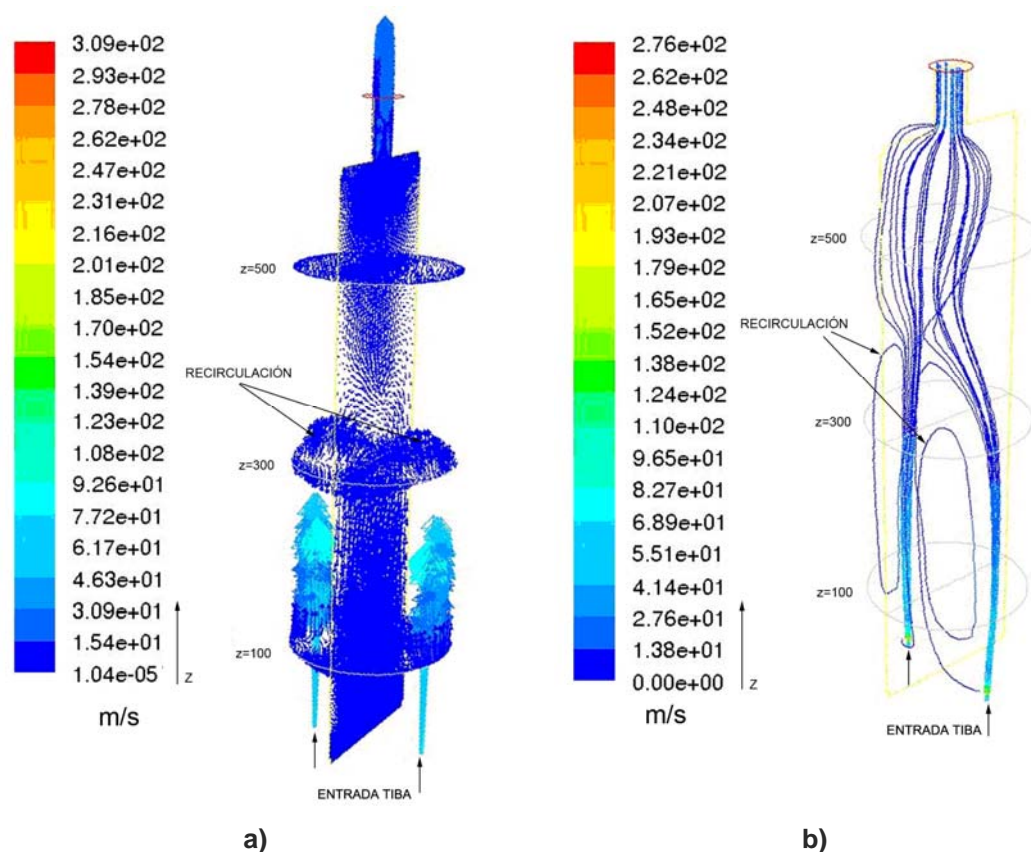


Figura 64. Geometría modificada, dos entradas simétricas no centradas de tamaño original, a) vectores de velocidad y b) líneas de corriente desde la entrada.

#### 4.1.2.3.2. Una única entrada coaxial centrada de tamaño original

En la figura 65, se muestra el efecto de introducir el precursor gaseoso al reactor por una única entrada de dimensiones a la disposición original pero centrada (véase esquema de la figura 62c).

Esta situación no elimina el flujo de recirculación pero sí propicia que se produzca fundamentalmente cerca de las paredes del reactor. Por otro lado los gradientes de velocidad dentro de la zona útil siguen siendo muy grandes, del orden de los que encontrábamos en la configuración original, ya que la velocidad de entrada es la misma y el flujo de entrada evoluciona de modo similar en magnitud de velocidad (figuras 65a y 65b).

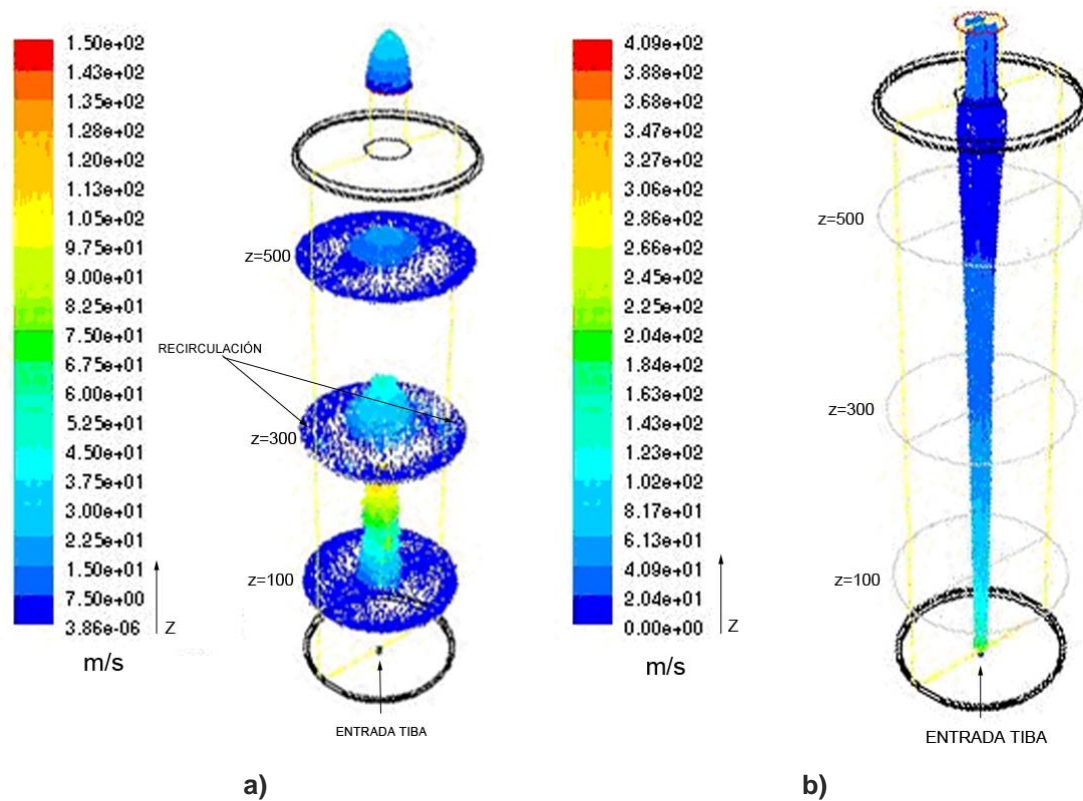


Figura 65. Geometría modificada, una única entrada coaxial centrada de tamaño original, a) vectores de velocidad y b) líneas de corriente desde la entrada.

#### 4.1.2.3.3. Estudio del efecto de un difusor en una única entrada coaxial centrada de tamaño original

La siguiente configuración muestra la influencia de la colocación de un difusor en la entrada coaxial al reactor del mismo tamaño que en la configuración original (véase esquema de la figura 62d).

Esta disposición con difusor muestra una mejora en cuanto a los gradientes de velocidad con respecto a la anterior sin difusor. En las figuras 66a y 66b se observa que los gradientes de velocidad han disminuido sustancialmente, sobre todo en las secciones  $z = 300$  mm y  $z = 500$  mm, con variaciones suaves de velocidades que oscilan entre 0 y 1.5 m/s (figura 66a). Sin embargo, se observa que el flujo en la sección  $z = 100$  mm no se comporta de un modo tan suave, sino que presenta velocidades mayores que en las otras secciones, de hasta 15 m/s en la zona más cercana al eje del cilindro. Además existe flujo de recirculación en la zona más exterior de la sección, es decir, la más cercana a las paredes del reactor, aunque se encuentra fuera de la zona útil del mismo.



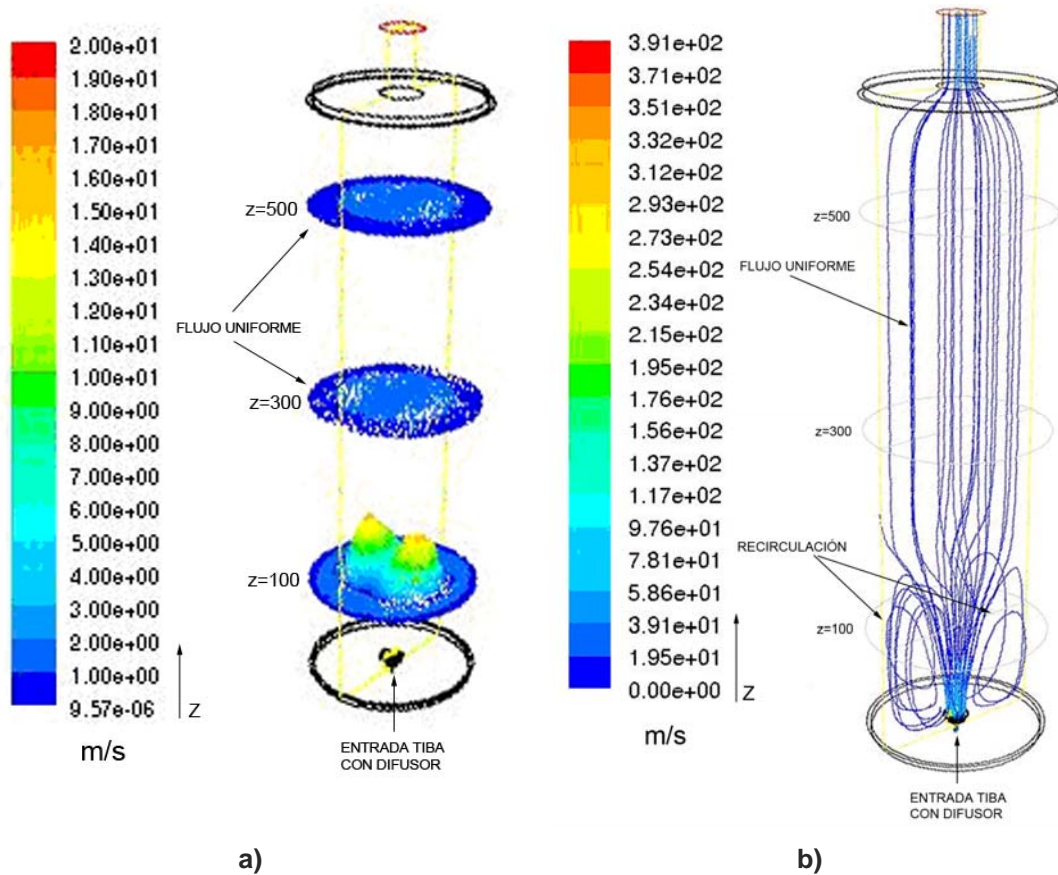


Figura 66. Geometría modificada, una única entrada coaxial centrada de tamaño original, a) vectores de velocidad y b) líneas de corriente desde la entrada.

#### 4.1.2.3.4. Efecto del aumento de la sección de la entrada coaxial del precursor

Las configuraciones siguientes muestran el efecto de aumentar el tamaño de la sección de una entrada coaxial a dos nuevos tamaños: el doble del diámetro original y cuatro veces mayor (véase esquema de la figura 62e).

Comparando las diferentes opciones se observa cómo al aumentar el tamaño de la sección de la entrada coaxial se produce una leve disminución en los valores de las velocidades máximas en las tres secciones del reactor representadas. Se observa cómo a medida que se aumenta el tamaño de la sección de entrada existe un menor gradiente de velocidades, de forma que el caso de sección cuatro veces mayor dicho gradiente prácticamente desaparece en la sección  $z = 300$  mm (figuras 67c y 67d).

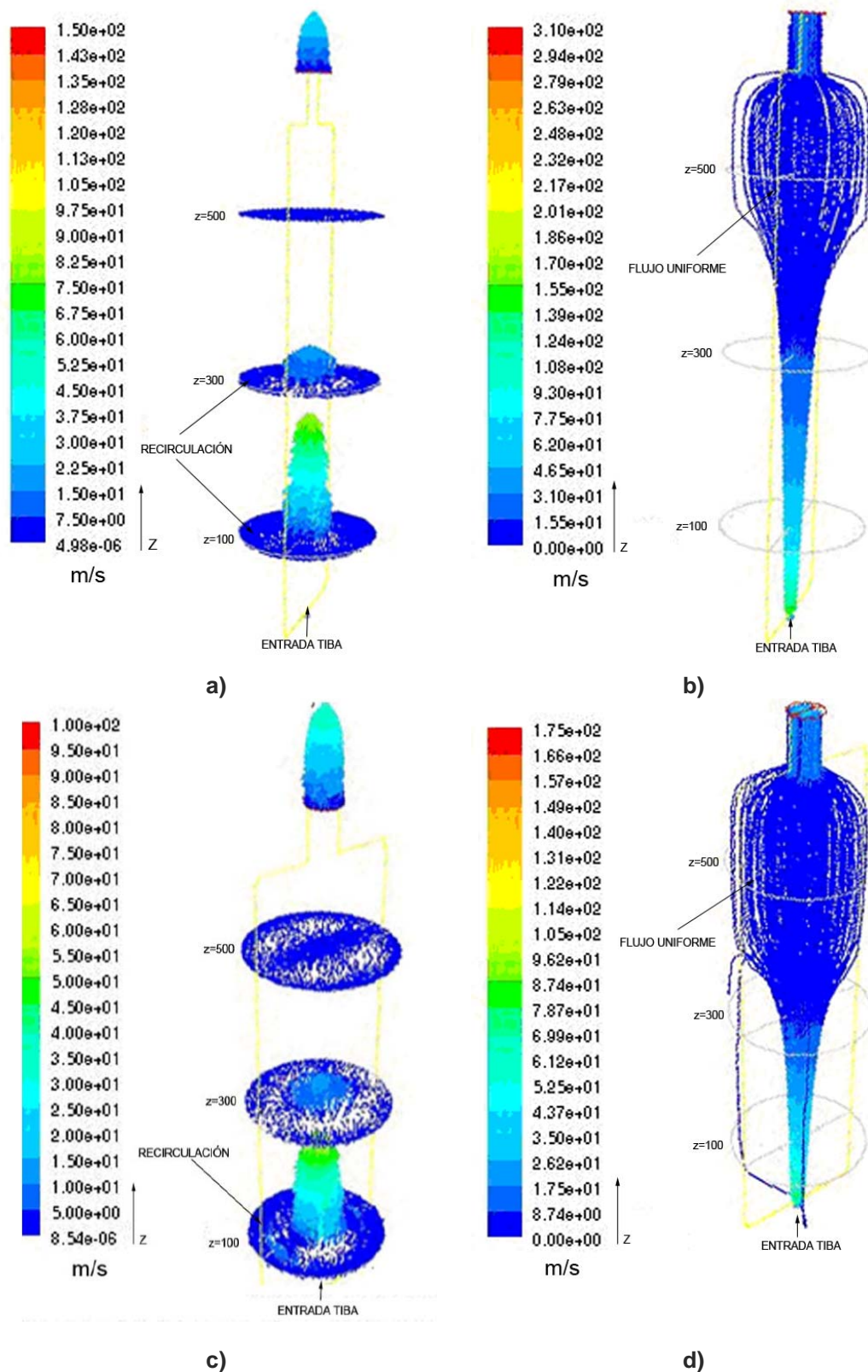


Figura 67. Efecto del aumento de la sección de entrada en una única entrada coaxial, vectores de velocidad: a) y b); doble tamaño al original; c) y d) tamaño cuatro veces mayor al original



En cuanto al flujo de recirculación no se elimina al aumentar el tamaño de la sección en entrada, aunque sí que se desplaza hacia la zona inicial y media del reactor, secciones  $z = 100 \text{ mm}$  y  $z = 300 \text{ mm}$  respectivamente.

El efecto de disminución de las velocidades no es significativo y además no se elimina la recirculación por lo que se vuelve a plantear la posibilidad del empleo de un difusor para mejorar el comportamiento del fluido dentro del reactor.

#### 4.1.2.3.5. Dos entradas simétricas del tamaño original y no centradas, con difusor

A la configuración anterior de dos entradas del precursor, simétricas y del tamaño original, se incorpora un difusor, sobre ambas entradas, con el fin de analizar su efecto sobre la uniformidad y velocidad del flujo del precursor (véase esquema de la figura 62f). Un difusor es un dispositivo, generalmente una superficie (por ejemplo un revestimiento), que distribuye en el espacio el precursor gaseoso que incide sobre el mismo.

En esta disposición con difusor se observan dos grandes ventajas muy importantes: se mejora la uniformidad de la velocidad del flujo y se minimiza la recirculación del flujo.

Se observa como la uniformidad del flujo dentro del reactor es prácticamente total y el gradiente de velocidades prácticamente nulo. En las figuras 68a y 68b se observa dicha tendencia, las velocidades a lo largo del reactor, en las distintas secciones, son bajas así como sus gradientes. Además, para las tres secciones, hay una variación uniforme de la velocidad del flujo gaseoso, de mayor a menor, desde el eje del cilindro hasta la pared del reactor.

En cuanto a la recirculación se observa en la figura 68b que únicamente existe recirculación del flujo gaseoso del precursor en la salida del reactor. Las líneas de corriente van paralelas a lo largo del reactor verificando esta mejora en la uniformidad observada en las figuras anteriores al incorporar un difusor en las entradas del precursor al reactor.

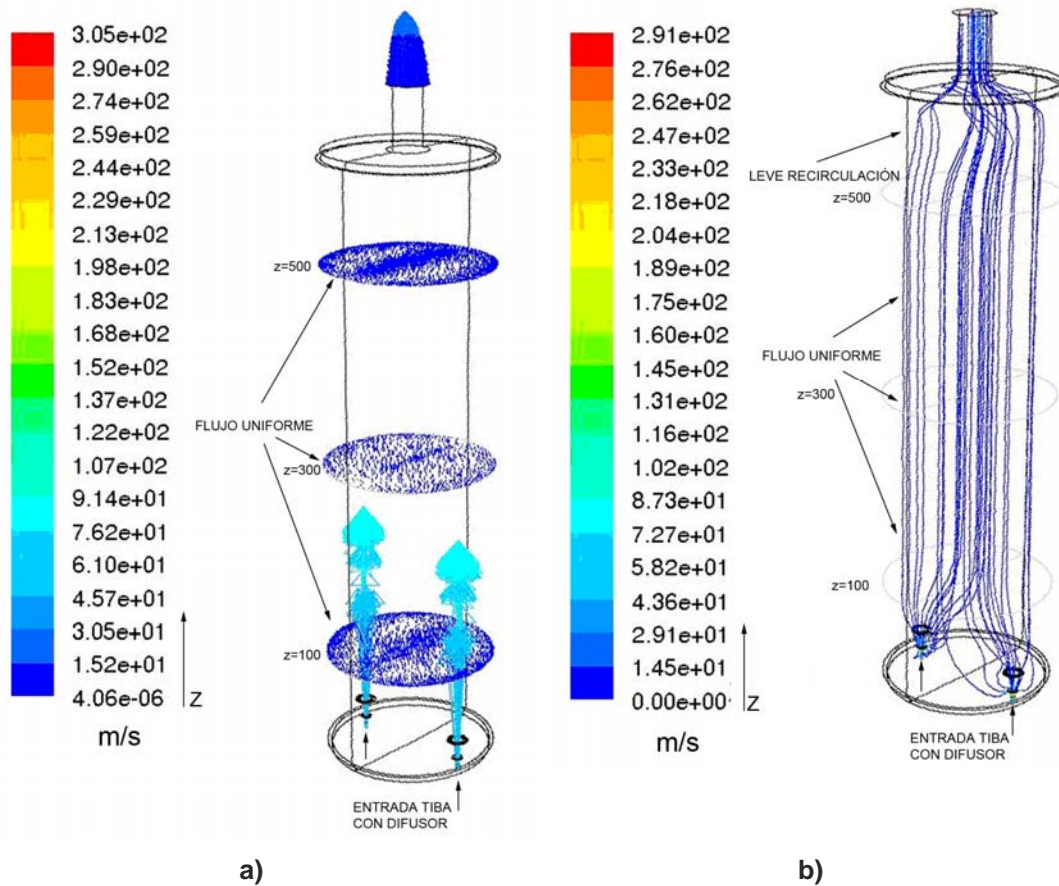


Figura 68. Geometría modificada, dos entradas simétricas no centradas de tamaño original, ambas con difusor: a) vectores de velocidad y b) líneas de corriente desde la entrada.

#### 4.1.2.4. Conclusiones del estudio de la dinámica de fluidos dentro del reactor de MOCVD

Aunque la configuración simétrica mejora ligeramente esta situación, así como las configuraciones de entrada centrada y de sección aumentada, la mayor mejora la supone claramente la introducción del difusor.

Si analizamos la configuración simétrica con difusor (figuras 68a y 68b), observamos que el flujo del precursor gaseoso forma zonas de remanso dentro de la cámara y se ha distribuido de modo mucho más uniforme. Las velocidades en el volumen útil del reactor son inferiores a 1,5 m/s y se distribuyen con un perfil de crecimiento uniforme y simétrico. No hay prácticamente recirculaciones (efecto por el que el fluido vuelva hacia la entrada) salvo pequeñas zonas en las esquinas cerca de la entrada y algo mayores en las esquinas cercanas a la salida, como era de esperar, que no

afecta a la deposición del material. Las líneas de corriente nos muestran una distribución uniforme que evita el chorro de fluido que atravesaba anteriormente el reactor.

Lo mismo ocurre con la disposición con cuatro entradas y difusor. La entrada centrada es también favorable en cuanto a la simetría del flujo, y tiene un buen comportamiento en uniformidad cuando se le acopla un difusor, aunque da peores resultados que las dos anteriores para la sección situada a 100 mm de la entrada. El aumento del tamaño de la sección de entrada, aunque es recomendable para el comportamiento del fluido, como hemos visto en el estudio, no influye de modo decisivo.

De las configuraciones que mejoran claramente la uniformidad del flujo y minimizan las recirculaciones se escogió la de dos entradas simétricas de sección de entrada de tamaño igual al original (1/4") y con difusor (véase esquema general en la figura 69).

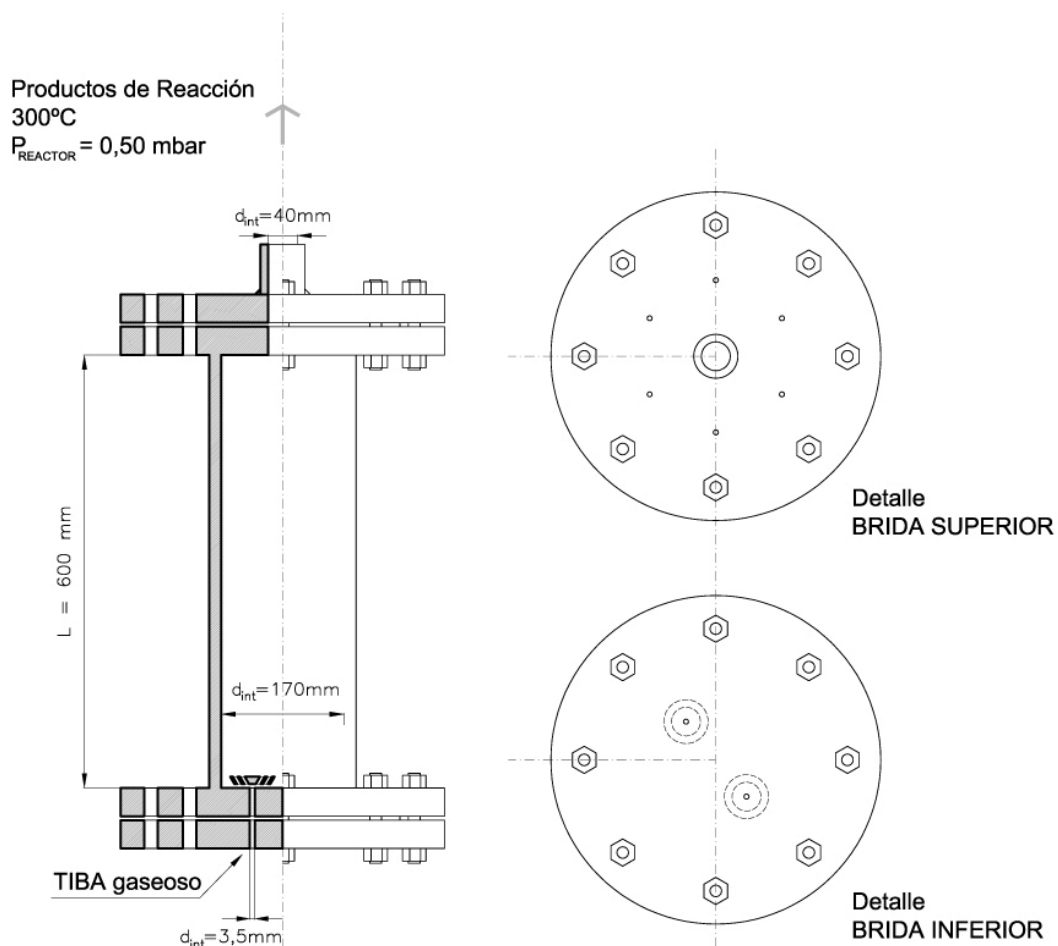
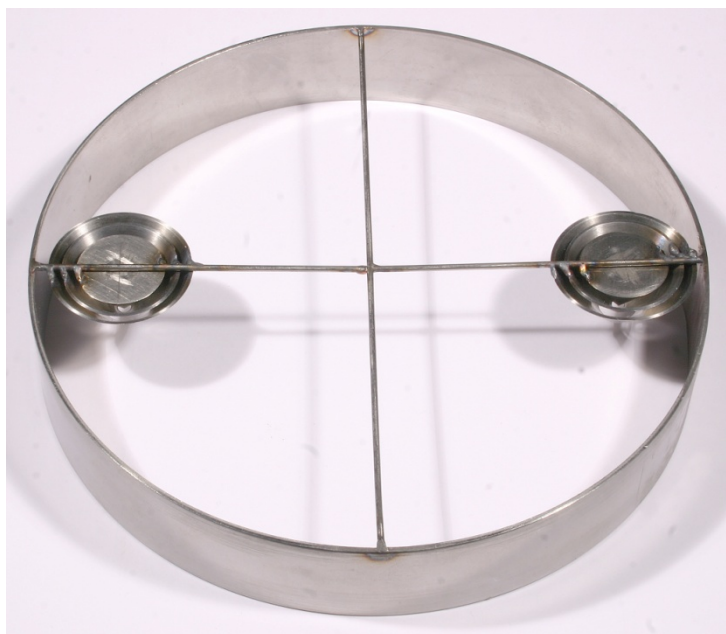


Figura 69. Esquema del reactor con dos entradas simétricas del tamaño original y no centradas, con difusor

Se fabricó en INTA un difusor de tres troncos de conos coaxiales (figura 70a) que se colocó en el interior del reactor sobre las conducciones de entrada. Dicho difusor se compone de tres troncos de cono coaxiales de 20 mm de altura, 0.2 mm de espesor, con un ángulo de generatriz de  $14^\circ$  y de radios en las bases menores 3, 5 y 7 mm, y en las mayores de 8, 10 y 12 mm (figuras 70b y 70c).



a)



b)

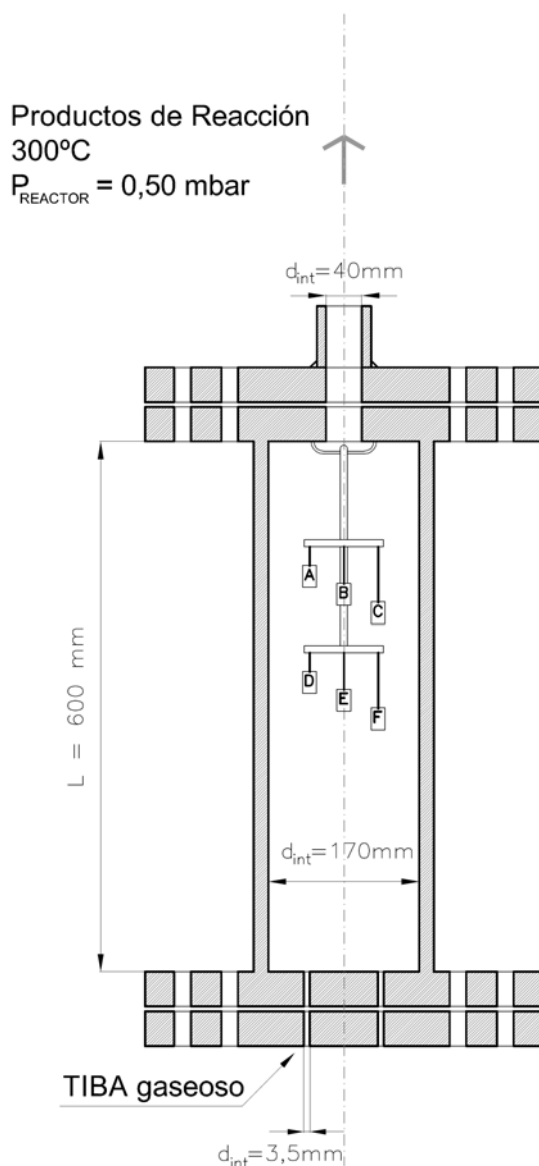


c)

**Figura 70. a) Difusor fabricado para mejorar la uniformidad del flujo en el interior del reactor de MOCVD; b) detalle de la zona de salida del flujo; c) detalle de la zona de entrada del flujo.**

Se llevaron a cabo dos ensayos, uno sin difusor y otro con difusor, con las mismas condiciones de proceso (4 ml/min de caudal de precursor TIBA en estado líquido,  $275^\circ\text{C}$  de temperatura media en el interior del reactor, P total del sistema entorno a 0,35 mbar y 30 min de deposición), con el fin de verificar la mejora del proceso de MOCVD

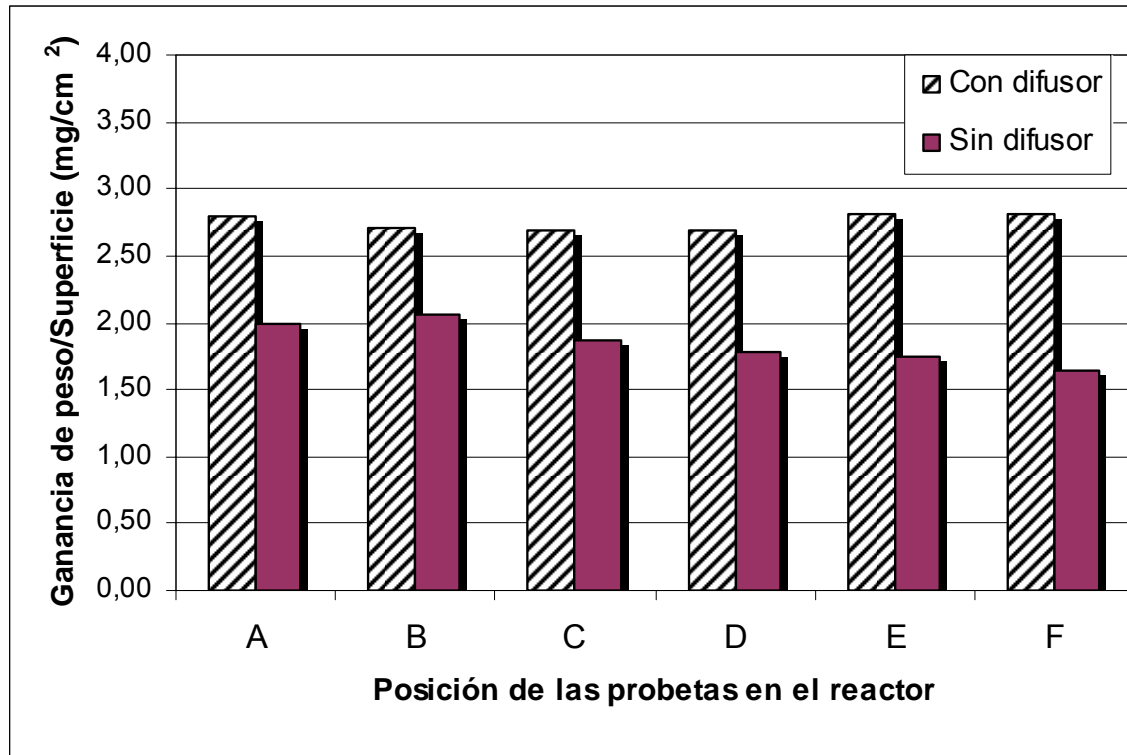
incorporando el difusor al reactor. Para ello se colocaron probetas de acero inoxidable dentro del reactor en diferentes posiciones, posición A hasta posición F, tal y como se muestra en el esquema de la sección del reactor en la figura 71, para determinar si existe alguna variación notable en el espesor del recubrimiento en función de la posición de la probeta.



**Figura 71.** Posición de las probetas en el esquema de la sección transversal del reactor de MOCVD.

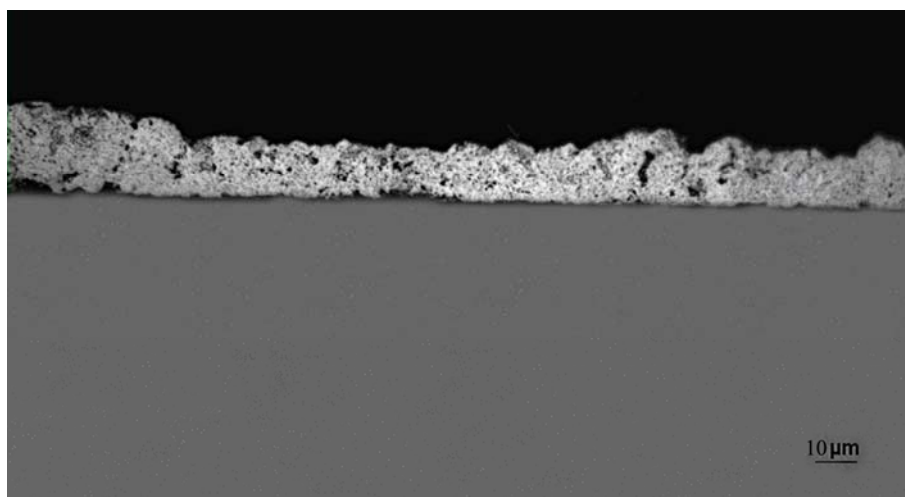
Como resultado a estos dos experimentos se representó la gráfica de la figura 72 en la que se muestra la ganancia de peso de las probetas recubiertas respecto a la superficie de las mismas en función de la posición del reactor con y sin difusor. Se

observa cómo en el ensayo con difusor se obtiene mayor ganancia de peso respecto a la superficie que en el ensayo realizado sin difusor y además hay una menor variación en función de su posición en el interior del reactor.

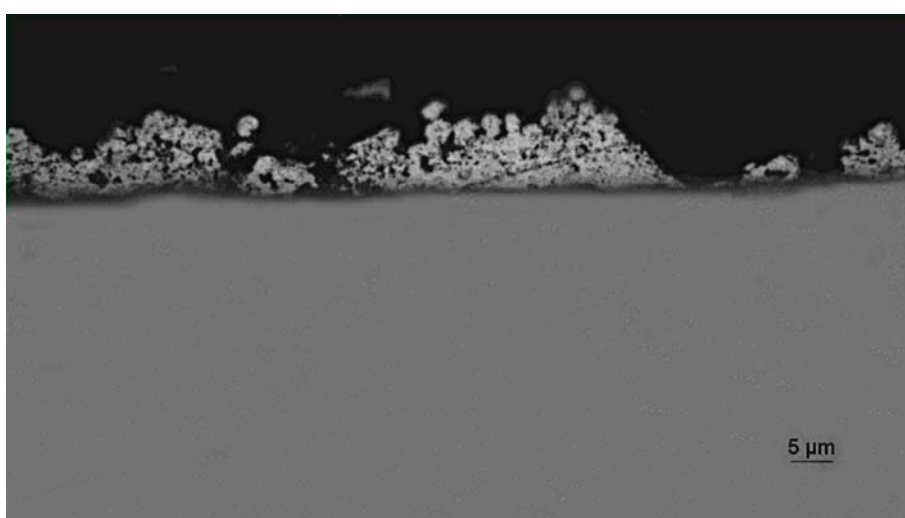


**Figura 72.** Representación gráfica de la ganancia de peso respecto de la superficie de las probetas en función de la posición en el reactor en un ensayo sin difusor y en otro con difusor.

Las muestra recubiertas en el ensayo sin difusor que estaban colocadas en la zona inferior del reactor (D, E y F) presentaban un recubrimiento de mala calidad, poco adherente y con aspecto pulverulento, lo cual es debido a una nucleación en la fase gaseosa no deseada en lugar de darse la nucleación deseada en la superficie de la muestra a recubrir. Las muestras recubiertas se examinaron en el microscopio óptico observándose un recubrimiento uniforme y denso en el caso de la muestra recubierta en el experimento con difusor (figura 73a) y un recubrimiento no uniforme, incluso con zonas sin recubrir, en el caso de la muestra recubierta en el ensayo sin difusor (figura 73b)



a)



b)

**Figura 73. Sección transversal del recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido: a) en el ensayo con difusor y b) en el ensayo sin difusor.**

Se concluye por tanto que la incorporación del difusor al sistema MOCVD mejora la uniformidad del flujo gaseoso en el interior del reactor lo que se traduce en una menor influencia de la posición que ocupan las probetas dentro del reactor y en una mejora de la calidad de los recubrimientos.



### 4.1.3. Ensayos de deposición de los recubrimientos de Al por MOCVD

Con el fin de optimizar la calidad del recubrimiento de Al depositado por MOCVD se estudiaron los principales parámetros del proceso, como la temperatura, la presión, la concentración del gas de reactante y el flujo total de gas, los cuales requieren una monitorización y control.

#### 4.1.3.1. Análisis de los recubrimientos de Al por MOCVD

[1] Ensayo nº 1

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Ensayo de referencia	180	300	0,5 - 1	3	0

Tabla 38. Variables de proceso del ensayo de deposición nº1

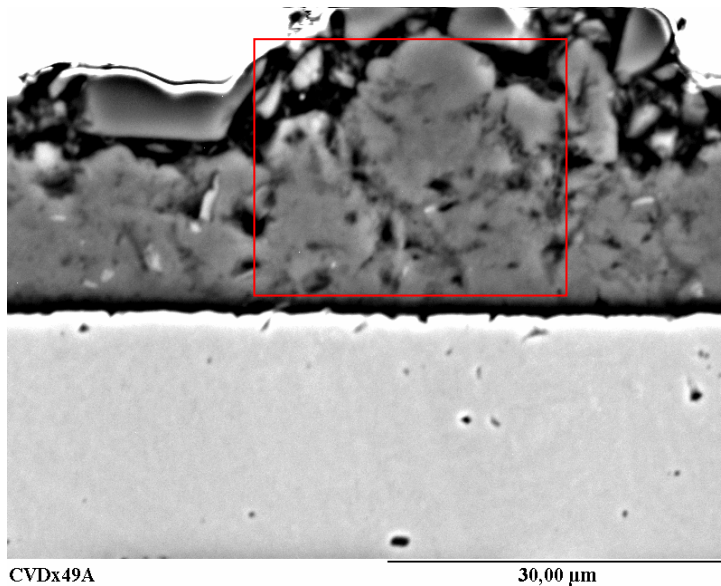


Figura 74a. Sección transversal del recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 1

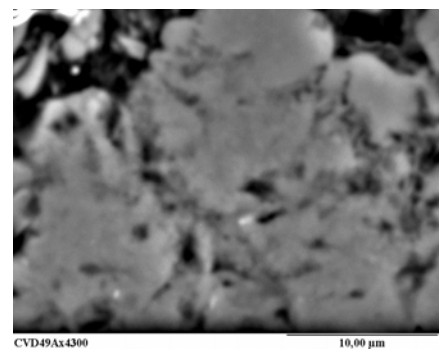


Figura 74b. Detalle del recubrimiento de aluminio.



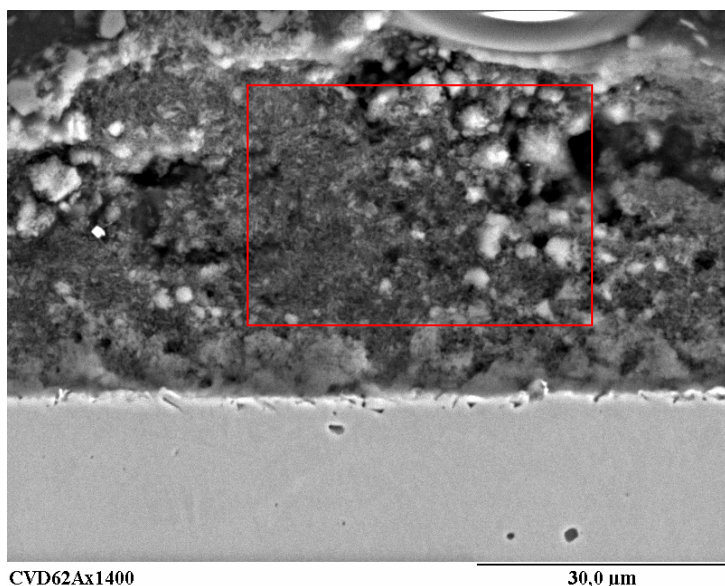
El recubrimiento de aluminio que se obtuvo con los parámetros de control del ensayo nº 1 (tabla 38) es denso, aunque no lo suficiente para afirmar que es un recubrimiento de calidad a priori, pues se distinguen poros entre las partículas de aluminio (figura 74a y 74b). Además el recubrimiento presenta un perfil irregular, con espesores que van desde 15  $\mu\text{m}$  hasta 25  $\mu\text{m}$ . La continuidad en la intercara entre el recubrimiento y sustrato es elevada, observándose en la microestructura, como el recubrimiento no se ha desprendido.

## [2] Ensayo nº 2

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Mayor Tv	230	300	0,5 - 1	3	0

Tabla 39. Variables de proceso del ensayo de deposición nº2

En el ensayo nº 2 de deposición de Al se aumentó 50 °C la temperatura de evaporación del TIBA, con el fin de estudiar su influencia en recubrimiento resultante (tabla 39). En la descarga de las muestras del reactor se comprobó que el recubrimiento se desprendía del sustrato con el simple tacto.



CVD62Ax1400

30,0  $\mu\text{m}$

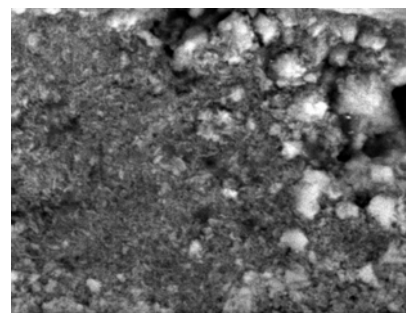


Figura 75a. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 2

Figura 75b. Detalle del recubrimiento de aluminio.

Un análisis más detallado de la microestructura (figura 75), confirma que su densidad es menor que la del ensayo nº 1. El recubrimiento está formado partículas de Al muy pequeñas que no han compactado entre sí dando lugar a una elevada porosidad. El espesor del recubrimiento es uniforme con un valor medio de 30  $\mu\text{m}$ .

Por tanto se puede afirmar que una temperatura del horno del evaporador demasiado elevada influye negativamente en la calidad del recubrimiento. Al aumentar la temperatura los gases reactantes entrarán más calientes en el reactor y este incremento de temperatura favorecerá la velocidad de reacción química y se obtendrían recubrimientos menos densos y más porosos.

### [3] Ensayo nº 3

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Menor Td	180	270	0,5 - 1	3	0

Tabla 40. Variables de proceso del ensayo de deposición nº 3

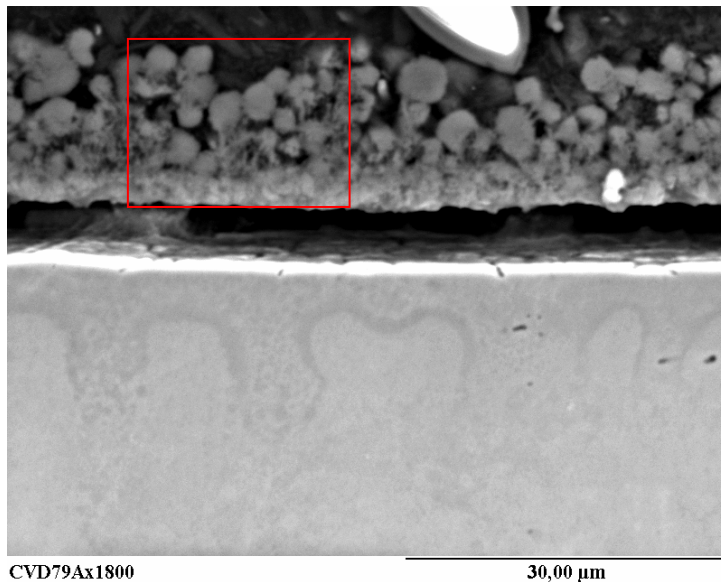


Figura 76a. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 3

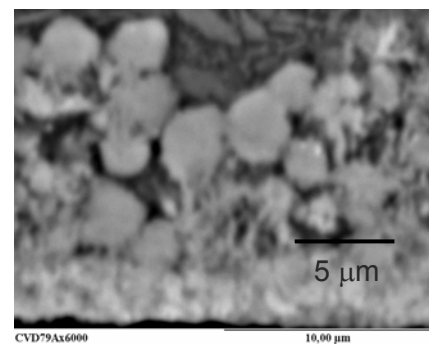


Figura 76b. Detalle del recubrimiento de aluminio.

Este ensayo se llevó a cabo con una disminución en 30 °C de la temperatura de deposición (tabla 40). Como resultado se obtuvo un recubrimiento de Al de menor espesor, con un valor promedio de 10  $\mu\text{m}$  (figura 76a). Este menor espesor se debe a que al disminuir la temperatura de deposición se reduce la velocidad de la reacción química, por lo que la cantidad de Al depositado es menor. Además el recubrimiento generado está completamente desprendido en toda la superficie de la muestra y su densidad es mínima. Las partículas de Al que lo forman presentan tamaños de grano de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de diámetro, que no se han compactado entre sí dando lugar a una elevada porosidad (figura 76b).

Una disminución de la temperatura de deposición debería influir positivamente en la calidad del recubrimiento, porque se favorece la difusión y por tanto la obtención de recubrimientos más uniformes, en cuanto a densidad se refiere. Pero en el proceso MOCVD, además de la temperatura de deposición, influyen otras variables. Por esta razón se planificó otro ensayo con una disminución de la temperatura de deposición junto con la variación de otra variable (ensayo nº 6). Esa otra variable resultó ser el caudal de TIBA, que se incrementó, porque como se verá en los ensayos de deposición que vienen a continuación, un aumento del caudal de TIBA favorece la calidad del recubrimiento.

#### [4] Ensayo nº 4

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Menor Qtiba	180	300	0,5 - 1	1,5	0

Tabla 41. Variables de proceso del ensayo de deposición nº 4

En este ensayo se disminuyó el caudal de TIBA líquido a un valor de 1,5 ml/min (tabla 41). Como consecuencia se obtuvo un recubrimiento con una calidad no aceptable. En la figura 77a se observa que el espesor del recubrimiento no es homogéneo, con medidas que van desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 25  $\mu\text{m}$ . La película está formada por partículas de Al de diferentes tamaños (hasta 4  $\mu\text{m}$  de diámetro de grano) que no han compactado entre sí, dando lugar a una porosidad elevada y una densidad mínima (figura 77b).

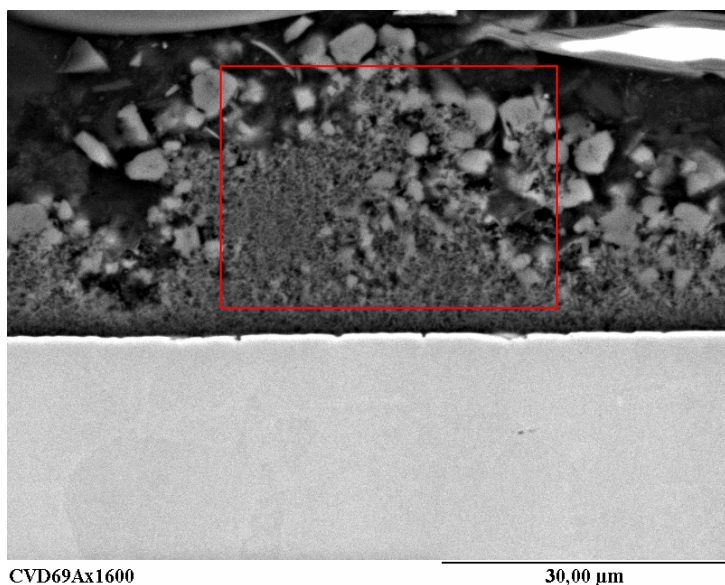


Figura 77a.- Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 4.

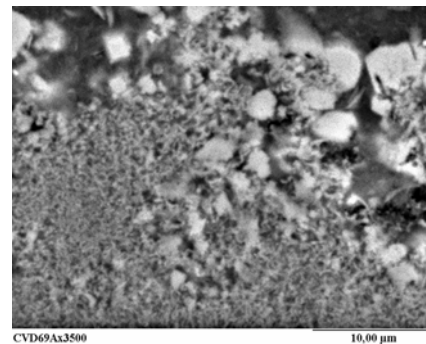


Figura 77b. Detalle del recubrimiento de aluminio.

[5] Ensayo nº 5

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Mayor Qtiba	180	300	0,5 - 1	8	0

Tabla 42. Variables de proceso del ensayo de deposición nº 5

Este ensayo se llevó a cabo variando también el caudal de TIBA líquido, pero en este caso se aumentó a valores de 8 ml/min (tabla 42). Se obtuvo un recubrimiento de alta densidad y baja porosidad en el seno del recubrimiento, ambas dentro de niveles aceptables (figuras 78a y 78b). Por el contrario en la intercara se observa una falta de continuidad, pero se comprobó que se debía a la mala preparación superficial. El espesor es uniforme, con un valor aproximado de 25 μm.

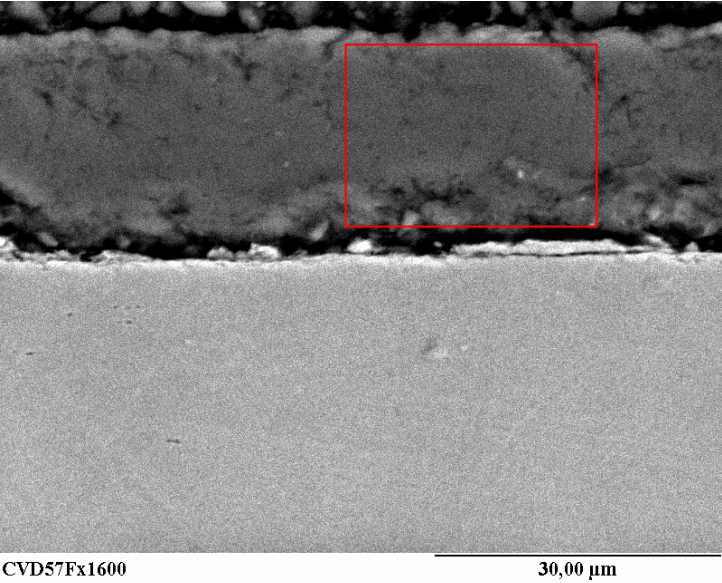


Figura 78a. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 5

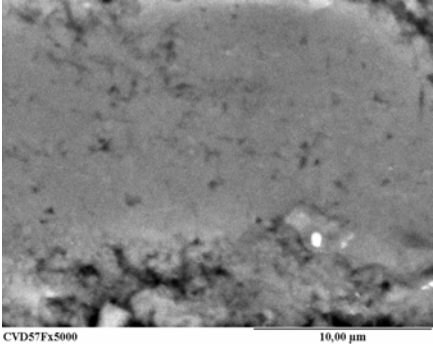


Figura 78b. Detalle del recubrimiento de aluminio.

Se puede afirmar que un aumento del caudal de TIBA influye positivamente en la calidad del recubrimiento, dando lugar a recubrimientos de alta densidad, baja porosidad y espesores uniformes.

[6] Ensayo nº 6

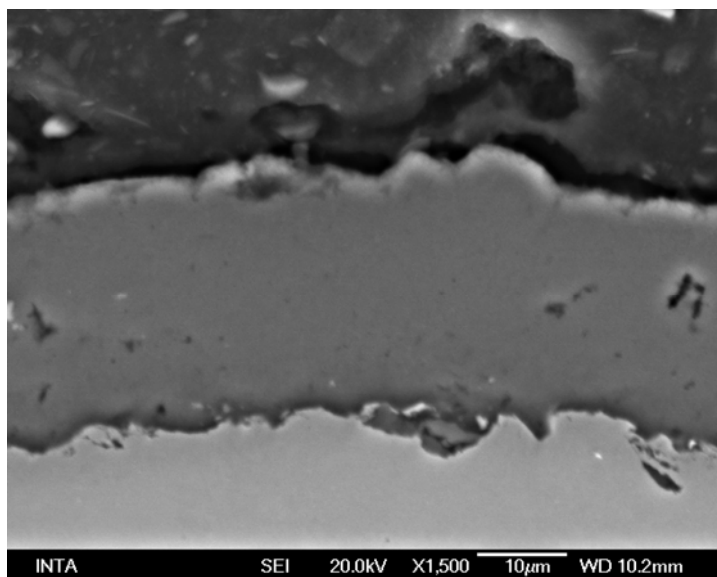
Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Mayor Qtiba y menor Td	180	270	0,5 - 1	8	0

Tabla 43. Variables de proceso del ensayo de deposición nº 6

Este ensayo se llevó a cabo variando dos variables del proceso: se disminuyó 30 °C la temperatura de deposición y se aumentó el caudal de TIBA líquido a 8 ml/min (tabla 43).

El recubrimiento resultante presentó una densidad y compactación de las partículas de Al muy altas, no pudiendo distinguirse poros entre las mismas (figura 79). El espesor

es uniforme con valores entre 20-25  $\mu\text{m}$  y la no se observa discontinuidad en la intercara del recubrimiento y el sustrato.



**Figura 79. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 6**

Una combinación de la disminución de temperatura junto con el aumento de caudal de TIBA influye positivamente en el recubrimiento de Al depositado por MOCVD, pues se favorece, con la variación de ambas variables, la difusión y por tanto la generación de recubrimientos de mayor densidad.

Como ya se explicó en el apartado 1.4.1.8 de la Introducción de este trabajo de investigación, la posibilidad de que los gases reactantes alcancen la superficie del sustrato y que difundan a través de la capa límite es función directa de la temperatura y esto a su vez condiciona la homogeneidad y adherencia de la capa obtenida. Disminuyendo la temperatura se reduce la velocidad de la reacción química en la superficie, convirtiéndose en la etapa controlante, ya que será menor a la velocidad de difusión de los gases. Cuando se trabaja a temperaturas bajas se consigue disminuir los cambios térmicos en el sustrato, se promueven crecimientos homogéneos y uniformes de los recubrimientos; al realizarse el proceso de forma más ralentizada se pueden recubrir zonas de difícil acceso.

Por otro lado como los reactantes que se emplean están en fase gaseosa la concentración de los mismos debe ser la máxima posible. Aumentando las



velocidades o caudales de la corriente de gases reactantes se disminuye el espesor de la capa límite favoreciendo así la llegada de las moléculas gaseosas reactivas hasta la superficie del sustrato para que tenga lugar la reacción química de generación del recubrimiento. Además se debe evitar el agotamiento de los reactivos que llegan a la superficie para que tenga lugar la reacción química, lo cual se consigue aumentando el caudal gaseoso de forma que se asegura una entrada continua de reactivos gaseosos. Y por último se alcanza una velocidad de deposición uniforme en todos los puntos de la superficie porque se disminuyen los gradientes de concentración en la atmósfera reactiva.

[7] Ensayo nº 7

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Mayor Qtiba y mayor P	180	300	5	8	0

Tabla 44. Variables de proceso del ensayo de deposición nº 7

En este ensayo se mantuvo en caudal de TIBA líquido en valores altos (8 ml/min) y se aumentó la presión total del sistema a valores de 5 mbar aproximadamente (tabla 44).

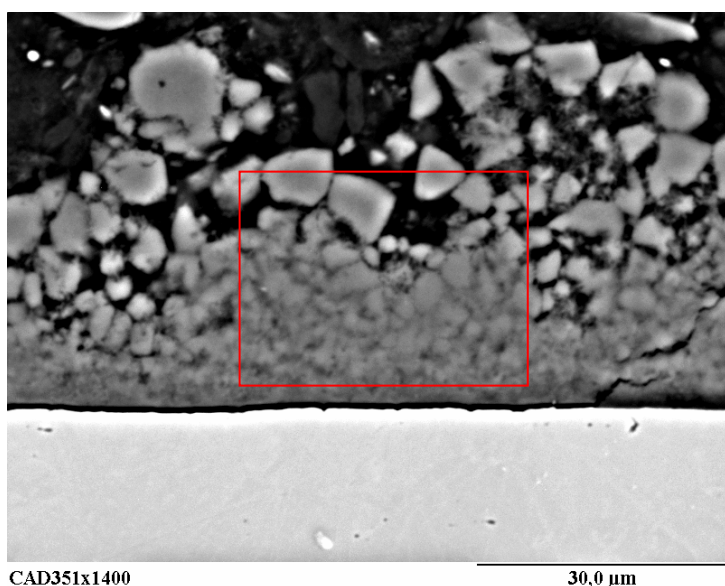


Figura 80a. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 7

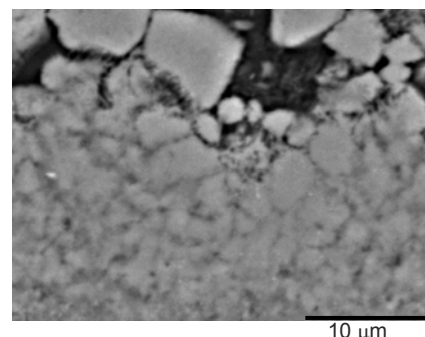


Figura 80b. Detalle del recubrimiento de aluminio.

El recubrimiento resultante presenta una densidad media y se puede distinguir porosidad entre las partículas de Al, cuyos diámetros de grano miden valores inferiores a  $5\ \mu\text{m}$  (figura 80b). Como se puede apreciar en la figura 80a el recubrimiento se encuentra desprendido del sustrato. El espesor de la película es uniforme en toda la muestra, con un valor de  $25\ \mu\text{m}$  aproximadamente.

Un incremento de la presión total del sistema influye negativamente en la calidad del recubrimiento. Al aumentar la presión del proceso se favorece la etapa de reacción química y se generan recubrimientos de mayor espesor pero de peor calidad, con una densidad menor y una porosidad mayor. Se tiene deposición homogénea en fase gaseosa, en lugar de sobre la superficie del sustrato.

Como se ha demostrado el control sobre la presión en el proceso de CVD es importante, pues influye tanto en la eficacia y velocidad de la reacción de deposición como en la difusión de la fase gaseosa. Al trabajar en valores de presión bajos, se favorece la difusión de los gases a través de la capa límite. Este hecho hace posible que se puedan obtener recubrimientos homogéneos sobre piezas de geometría compleja con objeto de que los gases se difundan con facilidad a las regiones menos accesibles y el control de la reacción sea dado por la cinética de superficie. Por ello el aumento de la presión total del sistema en el ensayo nº 7 hasta valores de 5 mbar aproximadamente dio lugar a un recubrimiento poco uniforme.

#### [8] Ensayo nº 8

En este ensayo se estudió la influencia de la dilución del reactivo gaseoso TIBA con el gas inerte argón (tabla 46). El recubrimiento resultante presenta una calidad no aceptable. En la figura 81 se observa que el espesor del recubrimiento no es nada homogéneo y presenta gran porosidad y mínima densidad. Incluso hay zonas en las que no se depositó recubrimiento (figura 82).

Variable modificada	Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)
Dilución con Argón	180	300	0,5 - 1	3	100

Tabla 46. Variables de proceso del ensayo de deposición nº 8



Cabe esperar que una fuerte disminución de la concentración del TIBA en fase gaseosa pueda afectar negativamente en la calidad del recubrimiento, ya que la velocidad de difusión depende directamente del gradiente de concentraciones y por tanto una disminución de la concentración del TIBA en fase gaseosa dará lugar a una menor velocidad de difusión, pudiendo llegar a ser la etapa limitante del proceso e incluso con zonas donde no llegue a haber difusión hasta la superficie del sólido.

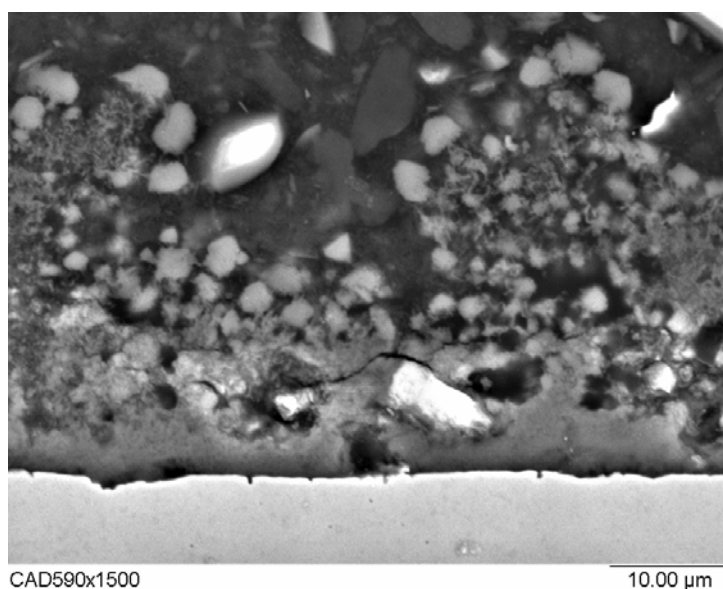


Figura 81. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero inoxidable 304 obtenido en el ensayo nº 8.

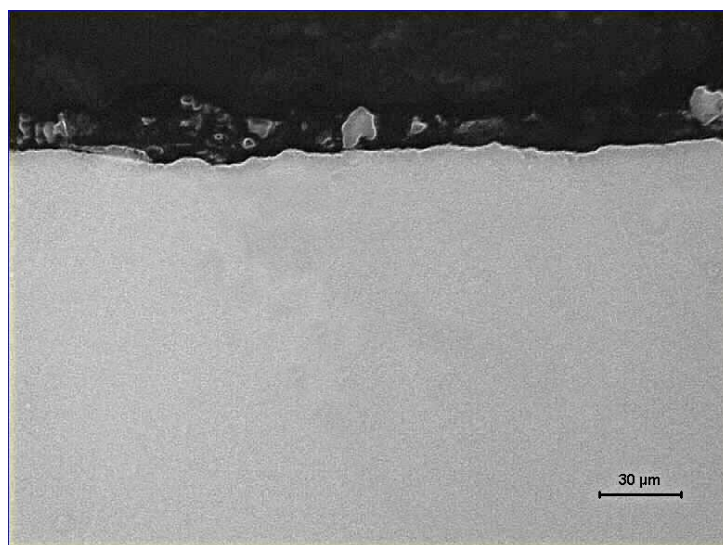
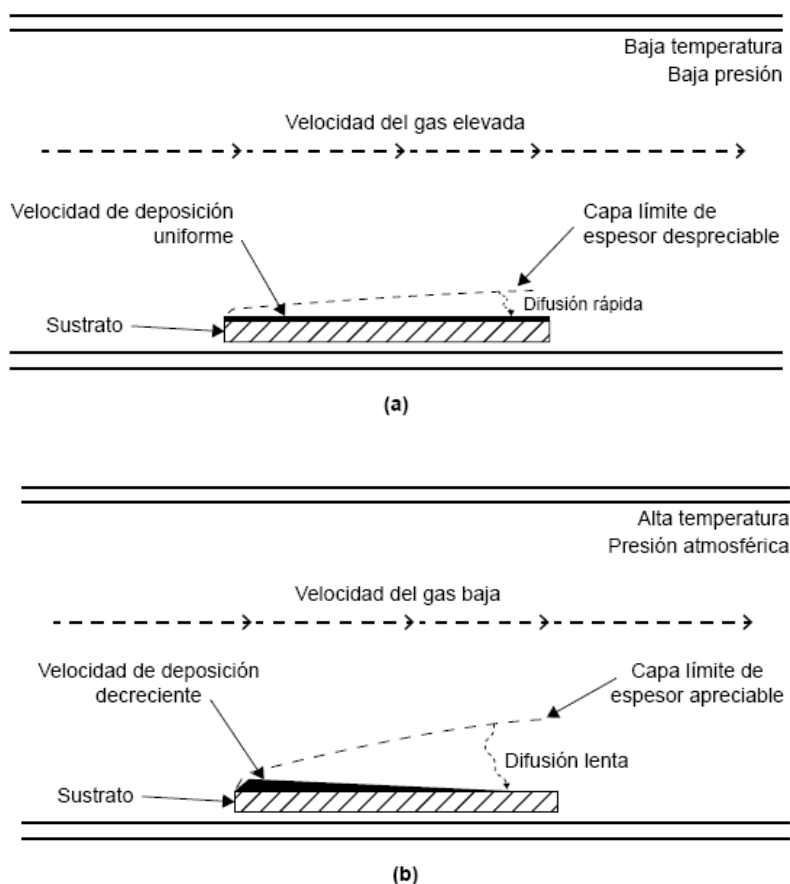


Figura 82. Sección transversal de una muestra de acero inoxidable 304 sometida a recubrimiento de Al por MOCVD en el ensayo nº 8

#### 4.1.3.2. Estudio de la influencia de las variables del proceso en la calidad del recubrimiento.

La uniformidad del recubrimiento se verá influenciada por la capacidad de los reactivos gaseosos de alcanzar la superficie del sustrato y la temperatura a la cual la reacción es limitada por la difusión. El transporte de los reactivos gaseosos hasta la superficie de sustrato está controlado además de por la temperatura, por la presión total de reactor y la velocidad de los gases reactivos así como su concentración. Por último indicar que la geometría de reactor y la geometría de las probetas también influyen en la uniformidad del recubrimiento. Se buscan por tanto las condiciones en los que la etapa limitante es la reacción química, es decir, en procesos llevados a cabo a baja presión y baja temperatura<sup>128,186,187</sup> (figura 83).



**Figura 83. Diagrama de la influencia de las variables del proceso en localidad del recubrimiento. Etapa controlante: a) cinética de reacción química y b) difusión hasta el material base**

#### 4.1.3.2.1. Influencia de la temperatura.

La temperatura en la cual la capa es depositada es un parámetro crítico pues controla ambos procesos, la termodinámica y la cinética. Se debe alcanzar y mantener la temperatura de deposición para que la reacción tenga lugar sobre el sustrato y no en la fase gaseosa, y para que dicha capa crezca con una microestructura apropiada (por ejemplo, tamaño de grano, forma). Pequeñas variaciones en la temperatura (por ejemplo 25 °C) puede cambiar la reacción y/o su cinética, originando un recubrimiento de baja uniformidad.

La temperatura a la que se produce la pirólisis del TIBA para depositar Al es a 250 °C y ocurre a través de la reacción de eliminación de los hidrógenos- $\beta$ <sup>142,143</sup>.

Existe la posibilidad de disminuir la velocidad de la reacción química, para que la etapa limitante sea la reacción química, es disminuir la temperatura de deposición. De esta manera se han llevado a cabo ensayos a temperaturas de deposición de 300 °C y 270 °C. Además incrementando el caudal de TIBA de 3 ml/min a 8 ml/min se consigue disminuir aún más la temperatura de deposición, debido a que el TIBA en fase gaseosa entra a menor temperatura que la temperatura que se mide en el reactor, y por tanto a medida que se aumente el caudal de TIBA se disminuirá la temperatura de deposición.

Los resultados obtenidos de los ensayos de deposición confirman el planteamiento anterior de que la uniformidad del recubrimiento se favorece con presiones y temperaturas bajas. De esta forma el recubrimiento depositado en el ensayo realizado con menor temperatura y presión y mayor caudal de TIBA (ensayo nº 6; Tv: 180 °C, Td: 270°C, P: 0,5-1 mbar, Qtiba: 8 ml/min), ha sido el de mayor calidad, con una densidad muy elevada y un porosidad mínima (figura 79). Además se ha observado que un aumento de la temperatura evaporación, de 180 °C a 230 °C, da lugar a un recubrimiento de mala calidad (figura 75), que se desprende con el simple contacto al descargar las muestras del reactor. También el incremento de la temperatura de deposición junto con un bajo caudal de TIBA da lugar a recubrimientos de mala calidad (figura 77).

Por tanto un incremento de ambas temperaturas, la de deposición y la del evaporador, producen una influencia negativa sobre la uniformidad del recubrimiento generado porque los procesos cinéticos superficiales se hacen tan rápidos que el proceso de deposición está limitado por la difusión de la especie activa gaseosa a través de la

capa límite hasta la superficie del sustrato a recubrir y no por la reacción química de pirólisis del TIBA. A altas temperaturas se favorecen las reacciones homogéneas de fase de gas dando lugar a la nucleación en la fase gaseosa, o lo que es lo mismo, que tenga lugar la reacción de los reactivos en la fase gaseosa antes de alcanzar la superficie del sustrato a recubrir interrumpiendo el crecimiento capas del recubrimiento en la superficie. Esta condición conduce a la deposición de películas con mala adherencia, no uniformes y microestructura porosa así como una reducción de la eficacia de deposición del recubrimiento de Al.

Además altas temperaturas la velocidad de deposición puede disminuir debido al consumo de los reactivos y/o aumento de la velocidad de la etapa de desorción. Además se pueden favorecer otras reacciones alternativas o secundarias como la pirólisis del TIBA a través de la eliminación de grupos  $\beta$ -metilo y no grupos  $\beta$ -hidruro como se vio en el estudio del mecanismo de disociación del TIBA<sup>142,143</sup> (apartado 1.4.1.11.2 de este trabajo de investigación).

#### 4.1.3.2.2. Influencia de la velocidad o caudal de gases.

Existe una relación entre la cantidad del reactante gaseoso, y su flujo en el interior del reactor y alrededor del sustrato. Por tanto la optimización del flujo de gas del reactante hacia sustrato es crucial para alcanzar unas condiciones de deposición satisfactorias.

Se ha comprobado que existe una dependencia entre la densidad del recubrimiento de aluminio y el caudal de precursor<sup>186</sup>. La tendencia observada es que al aumentar el caudal de precursor se obtienen recubrimientos más uniformes y más densos pues se reduce el gradiente de concentraciones de la especie gaseosa reactiva y se favorece la difusión del reactivo hasta la superficie pues se disminuye el espesor de la capa límite.

Al aumentar el caudal de precursor gaseoso se mejora sustancialmente la uniformidad del recubrimiento de Al, obteniendo una película densa y compacta para un caudal de TIBA de 8 ml/min (figuras 78 y 79), y de uniformidad más pobre para caudales de TIBA de 3 ml/min (figura 74). En el caso de mínimo caudal, 1,5 ml/min, el recubrimiento obtenido ha resultado tener mala uniformidad, con una elevada porosidad y baja densidad (figura 77).

#### 4.1.3.2.3. Influencia de la presión de trabajo.

El control sobre la presión en el proceso de CVD también es importante, pues influye tanto en la eficacia y velocidad de la reacción de deposición como en la difusión de la fase gaseosa. El proceso CVD se puede realizar desde condiciones de presión atmosférica hasta condiciones de vacío. El equipo de vacío del sistema MOCVD empleado, permite trabajar en un rango de presiones de 0,1-100 mbar.

Para el caso de las presiones en valores bajos, se favorece la difusión de los gases a través de la capa límite, y por tanto el control por efecto de la difusión aparece a presiones más altas<sup>186</sup>. Este hecho hace posible que se puedan obtener recubrimientos homogéneos sobre piezas de geometría compleja, llevando a cabo la reacción de deposición a bajas presiones (menores a 1 Torr) con objeto de que los gases se difundan con facilidad a las regiones menos accesibles y el control de la reacción sea dado por la cinética de superficie.

Por el contrario un incremento de la misma origina un aumento del espesor de la capa límite y una disminución de los coeficientes de transporte, favoreciendo que la etapa limitante sea la difusión. En este caso los reactivos gaseosos alcanzan la superficie del sustrato con mayor dificultad y por tanto es más complicado recubrir las superficies complejas o cavidades internas, lo cual no es deseable, ya una de las razones por las que se eligió la MOCVD como técnica de deposición, era porque permite recubrir superficies internas. El recubrimiento obtenido en el ensayo en que se incrementó la presión (ensayo nº 7; Tv: 180 °C, Td: 300°C, P: 5 mbar, Qtiba: 8 ml/min), ha resultado ser denso pero no lo suficiente y presenta desprendimiento (figura 80).

En los ensayos de deposición que se han llevado a cabo para este trabajo se ha seleccionado como presión óptima la mínima posible, resultando la presión medida durante la deposición de valores entre 0,5-1 mbar.

#### 4.1.3.2.4. Influencia de la concentración de reactivos.

La concentración de reactivos también es un factor importante a tener en cuenta. Como los reactantes que se emplean están en fase gaseosa la concentración de los mismos debe ser la máxima posible.

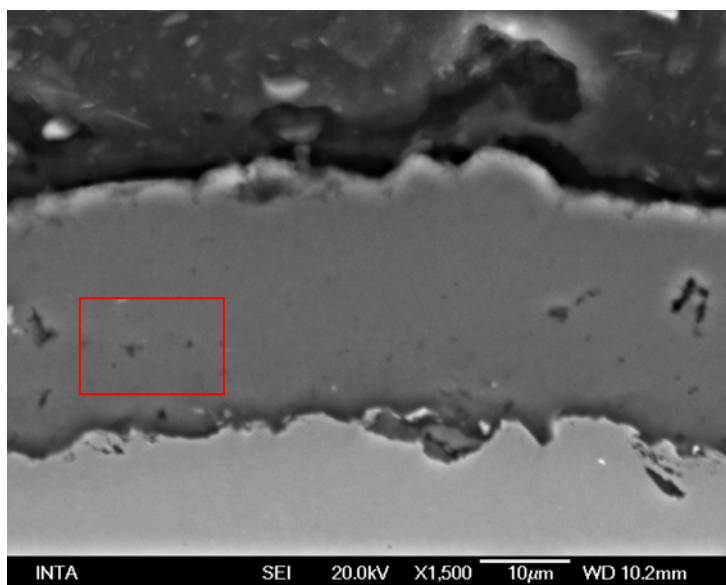
Se ha estudiado el efecto de la disminución de la concentración del reactivo gaseoso TIBA en la calidad del recubrimiento mediante la dilución del mismo con el gas inerte argón, hasta un caudal de argón de 100 ml/min. Como la velocidad de difusión depende directamente del gradiente de concentraciones, por tanto, una disminución de la concentración del TIBA en fase gaseosa dará lugar a una menor velocidad de difusión, pudiendo llegar a convertirse en la etapa limitante del proceso. Puede incluso llegar a ocurrir que la concentración del reactivo TIBA esté tan diluida que en algunas zonas de la superficie del sólido, donde tiene lugar la reacción química, no haya difusión y la concentración del TIBA sea nula y por tanto no haya reacción química de deposición en esa zona y no se genere el recubrimiento de Al (figura 82).

Por otro lado concentraciones muy elevadas del reactivo TIBA tampoco son beneficiosas pues puede ocurrir que llegue a la superficie del sólido mayor concentración del TIBA que la que puede reaccionar. Esto supondría un gasto del reactivo de forma innecesaria. Por tanto existirá una concentración óptima de TIBA en la que la difusión de los reactivos gaseosos hasta la superficie esté favorecida y no se generen zonas sin recubrimiento y que a su vez suponga un consumo de TIBA óptimo.

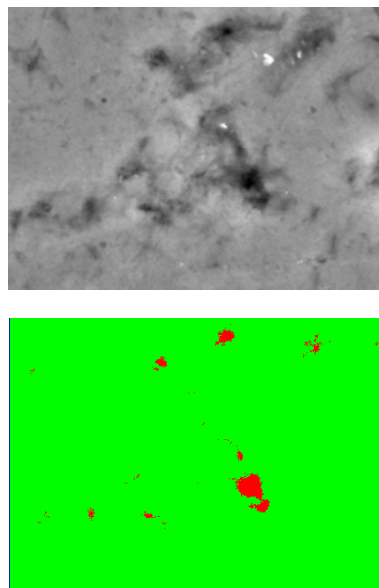
#### 4.1.3.3. Caracterización del recubrimiento de Al optimizado obtenido por MOCVD.

Mediante la técnica MOCVD, con los parámetros de proceso del ensayo nº 6, se obtienen recubrimientos de aluminio muy densos y con una continuidad en la intercara del recubrimiento y del substrato (figura 84a). En media hora de deposición se puede depositar un recubrimiento con un espesor uniforme de 25-30  $\mu\text{m}$ , el cual se podría incrementar aumentando el tiempo de deposición.

En la figura 85 se muestra la microestructura y el mapa de distribución de elementos de la sección transversal de una muestra recubierta de Al por MOCVD mediante el espectómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC). Se observa cómo todo el recubrimiento es básicamente Al.

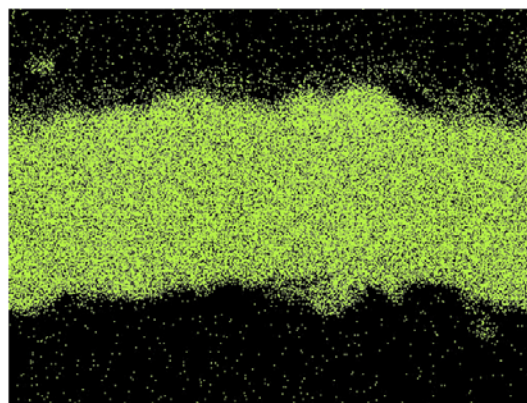
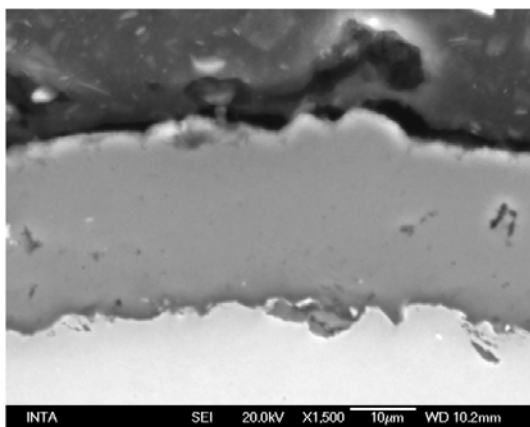


**Figura 84a.** Sección transversal del recubrimiento de Al por MOCVD (figura ya presentada en figura 77)



**Figura 84b.** Detalle de la porosidad del recubrimiento de Al por MOCVD.

Se analizó la porosidad en el seno del recubrimiento resultando ser mínima, con un valor de 1,14 % (figura 84b).

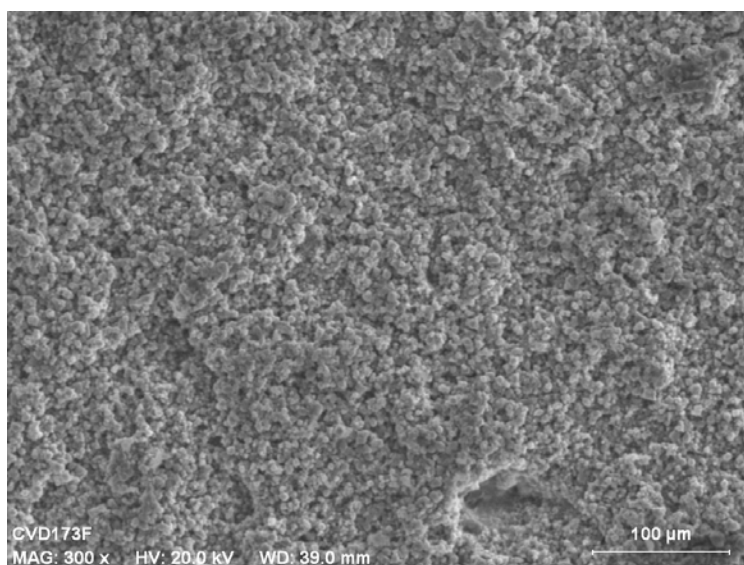


**Al Ka1**

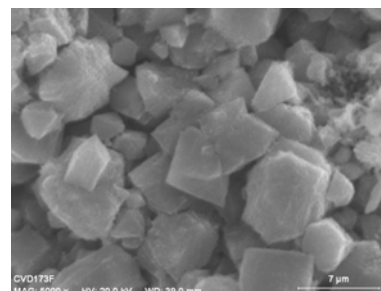
**Figura 85.** Mapa de distribución de Al, O y Fe del recubrimiento Al depositado por MOCVD, tras 300 h en cámara de niebla salina.

Se estudió el aspecto y morfología de la superficie del recubrimiento de Al mediante MEB-EC comprobando una superficie aparentemente rugosa que a más aumentos se comprobó que está formada por gránulos de Al distribuidos uniformemente por toda la superficie del substrato (figuras 86a y 86b).

Según se puede observar en estas imágenes, el recubrimiento se forma mediante un mecanismo de crecimiento de gránulos. A medida que el tiempo de reacción transcurre, los núcleos de crecimiento se desarrollan hasta el punto de fusionarse para consolidar la capa protectora, disminuyendo la porosidad de la misma. La rugosidad superficial media del recubrimiento de Al fue  $R_a$  2,85  $\mu\text{m}$ , determinada mediante el equipo portátil de la marca Taylor Hobson.



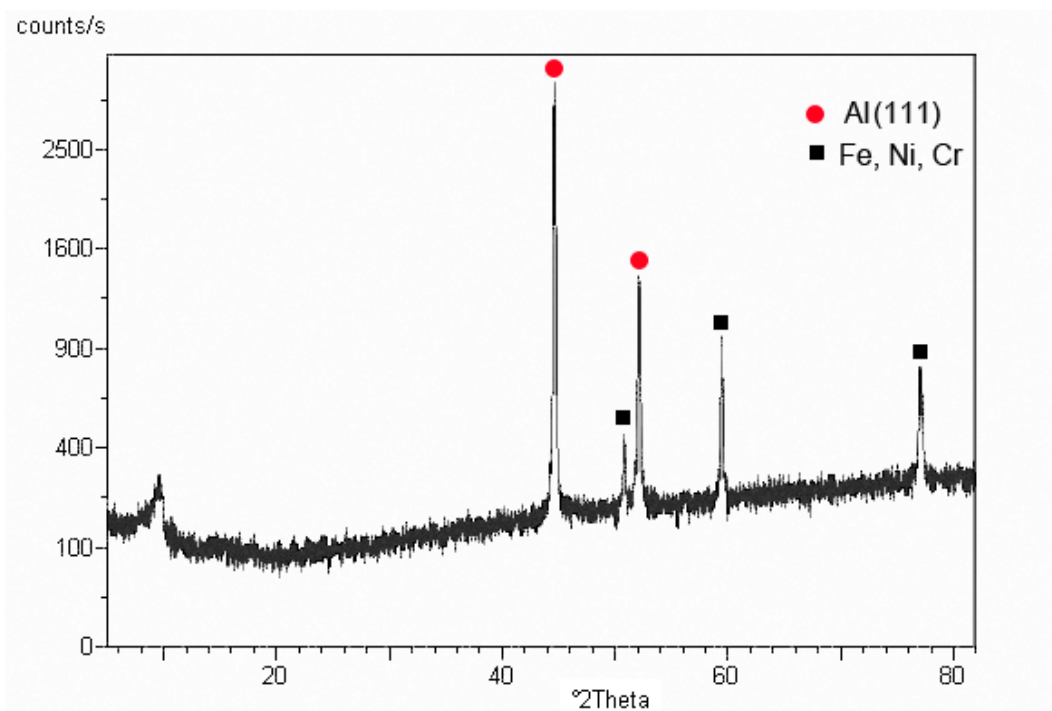
**Figura 86a. Superficie del recubrimiento de Al por MOCVD**



**Figura 86b. Detalle de la superficie del recubrimiento de Al por MOCVD.**

El espectro del análisis del recubrimiento por difracción de rayos X (DRX) nos indica que el recubrimiento está formado por una capa de Al puro de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) con orientación preferida (111)<sup>143</sup> (figura 87). En el análisis DRX se observan otros elementos pero son mediciones en el sustrato acero inoxidable AISI 304.





**Figura 87. Espectro de difracción por rayos X del recubrimiento de Al por MOCVD sobre el sustrato AISI 304.**

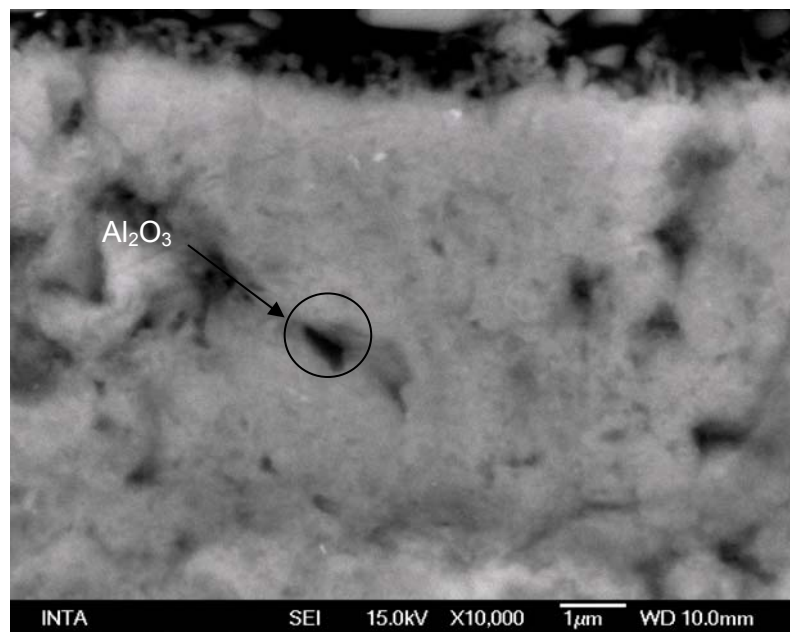
En la tabla 46 se muestran los resultados del análisis cuantitativo de los principales elementos determinados por análisis en el microcopio electrónico de barrido, tanto del recubrimiento como del sustrato AISI 304.

La reacción de descomposición de los precursores organometálicos tiende a liberar carbón incorporándose al recubrimiento de aluminio como impureza, este es el caso de la descomposición del precursor organometálico TMA (trimetil-aluminio). En el caso del TIBA esta incorporación de carbón al recubrimiento es despreciable, < 0,7 % en peso de carbono, obteniéndose un recubrimiento muy puro, casi 95 % de pureza siempre y cuando la temperatura de reacción sea menor a 350 °C, ya que la descomposición del TIBA tiene lugar vía eliminación de los grupos  $\beta$ -hidruros. A temperaturas superiores a 350 °C la reacción de descomposición del TIBA tiene lugar vía eliminación del grupo  $\beta$ -metilo produciéndose la incorporación de carbono<sup>142,143</sup>.

% Peso	C	Al	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Recubrimiento de Al	< 0,7	94,88	3,26	-	-	-	1,16	-
AISI 304	0,5-0,6	-	0	0,61	19,21	1,05	67,06	8,14

**Tabla 46.** Tabla con cuantificaciones en % en peso del análisis del recubrimiento de Al por MOCVD y del sustrato AISI 304

La presencia de oxígeno en el recubrimiento puede deberse a algunas partículas de alúmina dispersas en el seno del recubrimiento, como puede observarse en la figura 88.



**Figura 88.** Sección transversal del recubrimiento de Al con detalle de una partícula de alúmina en su seno.

## 4.2. RECUBRIMIENTOS BASE Al PARA REEMPLAZO DEL CADMIO

### 4.2.1. Ensayos para generación de los recubrimientos protectores base Al

Una vez optimizado y caracterizado el recubrimiento de Al por MOCVD sobre el sustrato de referencia AISI 304, se depositó dicho recubrimiento sobre los sustratos de interés, acero AISI 4340 para el caso del reemplazo de recubrimientos de cadmio. Las condiciones de proceso que se emplearon fueron las resultantes del ensayo nº 6 de los ensayos para optimización del recubrimiento de Al (véase tabla 43).

#### 4.2.1.1. Estudio del efecto del espesor del recubrimiento

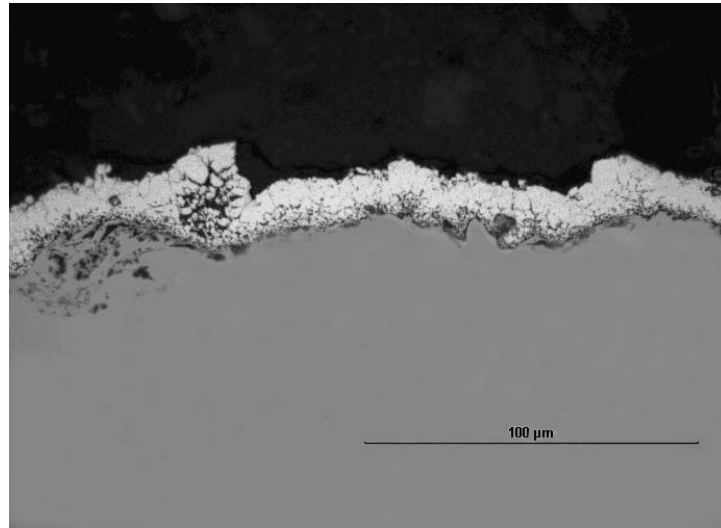
Se realizaron ensayos de deposición del recubrimiento de Al depositado por MOCVD sobre el acero de alta dureza AISI 4340 con diferentes tiempos de deposición para estudiar la influencia del espesor del recubrimiento en su resistencia a la corrosión atmosférica: 30, 60 y 90 minutos. En la tabla 47 que se muestra a continuación se recogen los valores de las variables de proceso que se utilizaron.

Tv (°C)	Td (°C)	P (mbar)	Qtiba (ml/min)	QAr (ml/min)	Tiempo (min)
180	275	0,5 - 1	8	0	30, 60, 90

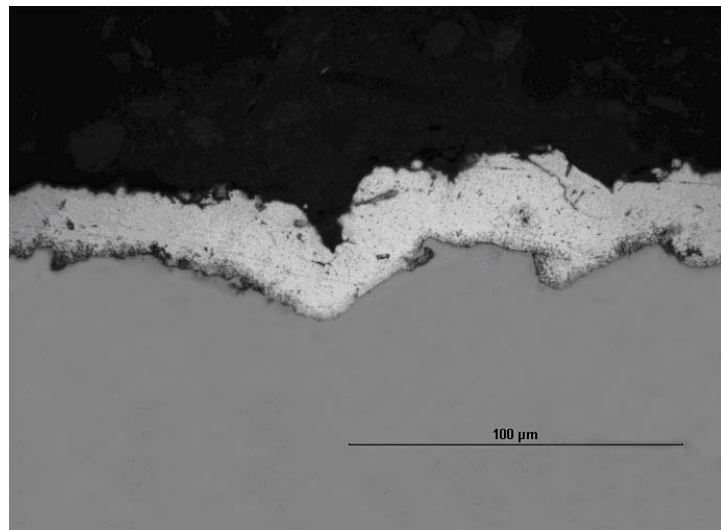
**Tabla 47. Parámetros del proceso de MOCVD.**

Se obtuvieron muestras de acero AISI 4340 con recubrimientos de Al de espesores comprendidos entre 10  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$  que se clasificaron como bajo (10  $\mu\text{m}$  - 20  $\mu\text{m}$ ), medio (20  $\mu\text{m}$  -30  $\mu\text{m}$ ) y alto (30  $\mu\text{m}$  -40  $\mu\text{m}$ ). Los recubrimientos de bajo espesor se obtuvieron en procesos de 30 min de deposición, mientras que los de medio y alto

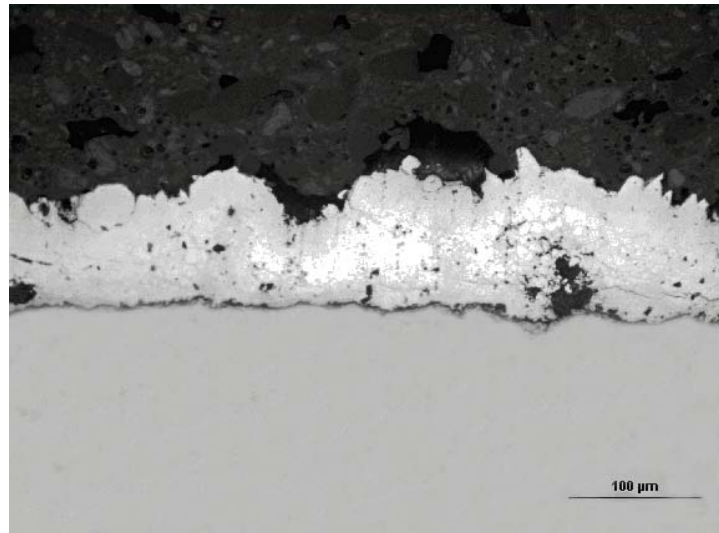
espesor en procesos de MOCVD de 60 y 90 min de deposición respectivamente. En las figuras 89 a 91 se muestra la sección transversal del recubrimiento de Al analizada en el microscopio óptico.



**Figura 89. Sección transversal del recubrimiento de Al obtenido en un proceso de MOCVD de 30 min clasificado como de espesor bajo**

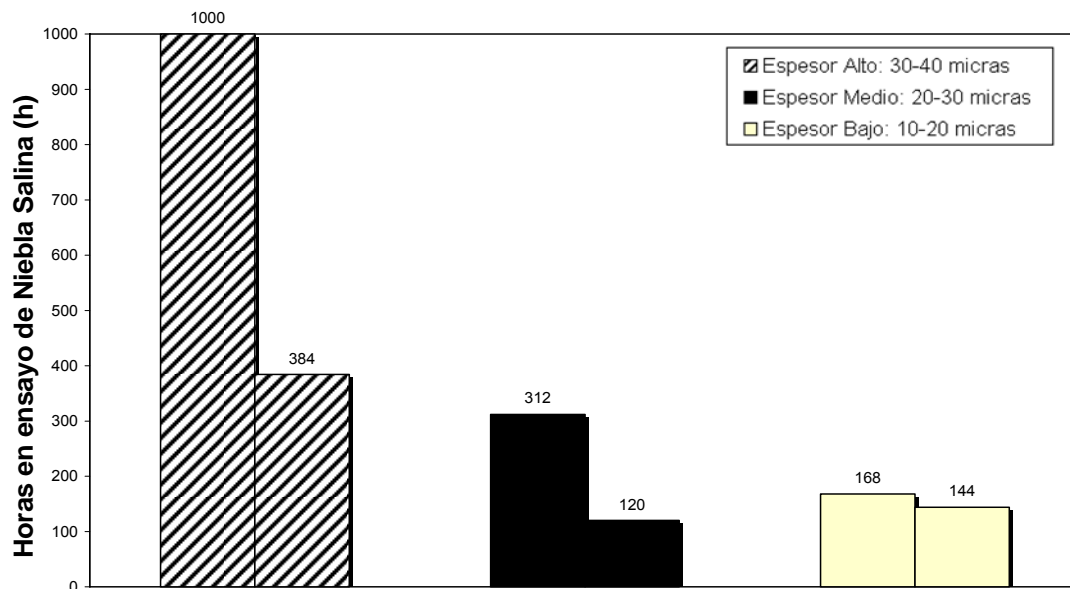


**Figura 90. Sección transversal del recubrimiento de Al obtenido en un proceso de MOCVD de 60 min clasificado como de espesor medio**



**Figura 91. Sección transversal del recubrimiento de Al obtenido en un proceso de MOCVD de 90 min clasificado como de espesor alto**

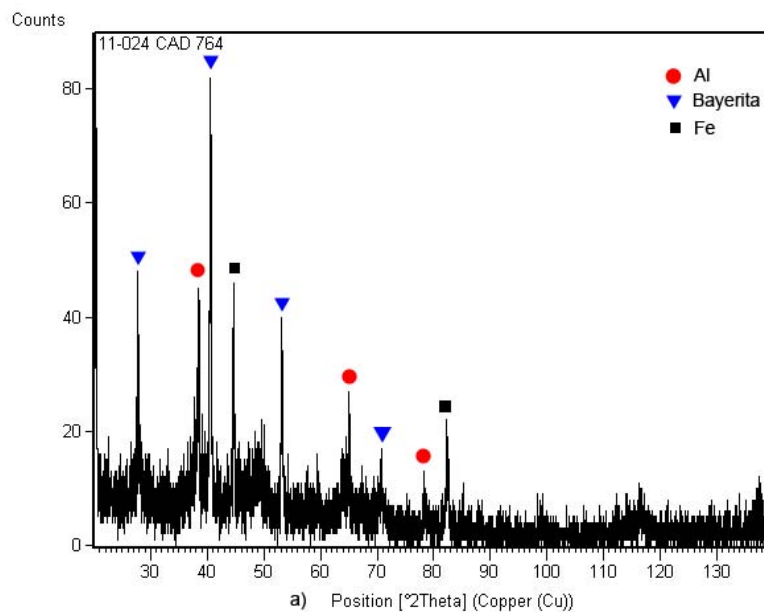
Se estudió la influencia del espesor del recubrimiento de Al en la resistencia a la corrosión mediante el ensayo en cámara de niebla salina de dichos recubrimientos de diferentes espesores (dos muestras por clasificación de espesor).



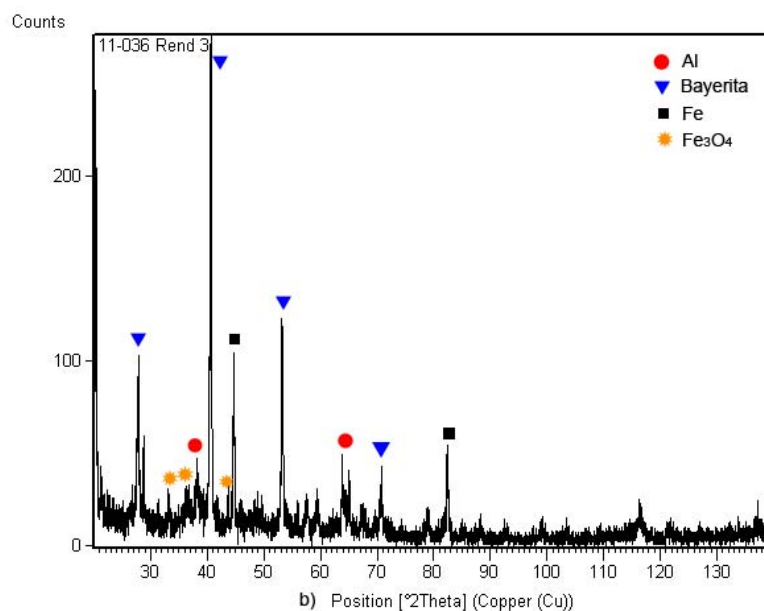
**Figura 92. Gráfica de columnas de las horas en ensayo de niebla salina de dos tandas de muestras de acero AISI 4340 recubiertas con Al por MOCVD con tres espesores diferentes.**

Se observa como la resistencia a la corrosión mejora al aumentar el espesor del recubrimiento (véase gráfica de la figura 92), llegando incluso, en el caso de una muestra clasificada como espesor alto, a alcanzar 1.000 h en la cámara de niebla salina sin aparición de productos de corrosión rojos, o lo que es lo mismo, sin corrosión del sustrato de acero.

El análisis de los productos de corrosión mediante difracción de rayos X (DRX) nos da información del tipo de óxidos detectados en la superficie de las probetas tras en ensayo en la cámara de niebla salina (figura 93 y 94). Se analizaron dos de las muestras ensayadas, una primera muestra que alcanzó las 1.000 h en la cámara de niebla salina sin aparición de productos de corrosión pardos-negruzcos (figura 93) y una segunda muestra en la que sí se observaron productos de corrosión pardos (figura 94). En ambas muestras se detecta óxido hidratado llamado bayerita ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) que corresponde con los productos de corrosión de coloración blanquecina, siendo la bayerita es el constituyente mayoritario de la capa de Al pasiva formada en medio acuoso<sup>188</sup>, como ya se explicó en el apartado 1.2.2.1.4.1. de la Introducción de esta Tesis Doctoral. La aparición del óxido de color rojo en las muestras de acero recubiertas, que no alcanzaron 1.000 h de ensayo, significa que el recubrimiento ha sido consumido por la reacción de corrosión o que hay imperfecciones en el recubrimiento y que se está iniciando la corrosión del metal base acero AISI 4340. Según estudios<sup>189</sup>, los productos de corrosión mayoritarios observados en el acero son fundamentalmente goetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) y lepidocrocita ( $\text{g-FeO(OH)}$ ), ambos oxidróxidos de hierro (III) de color rojo amarronado. Normalmente se detecta, en una primera etapa, la aparición de lepidocrocita que evoluciona en parte a goethita. En aquellos ambientes más agresivos se observa la presencia de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , producto de color negruzco indicativo de un grado más avanzado en la corrosión de la muestra, que es lo que se ha detectado en las muestras estudiadas, tal como muestra el análisis de DRX de la figura 98. Estudios han determinado además el efecto de los iones cloruro sobre la corrosión del acero al carbono concluyendo que ejercen un papel determinante en la velocidad de corrosión, como es el caso que aquí se está estudiando pues las muestras fueron expuestas a niebla salina formada por NaCl. Por último también se detecta por DRX, en ambas muestras, aluminio cristalino del tipo cúbico perteneciente al recubrimiento e hierro procedente del sustrato de acero AISI 4340.



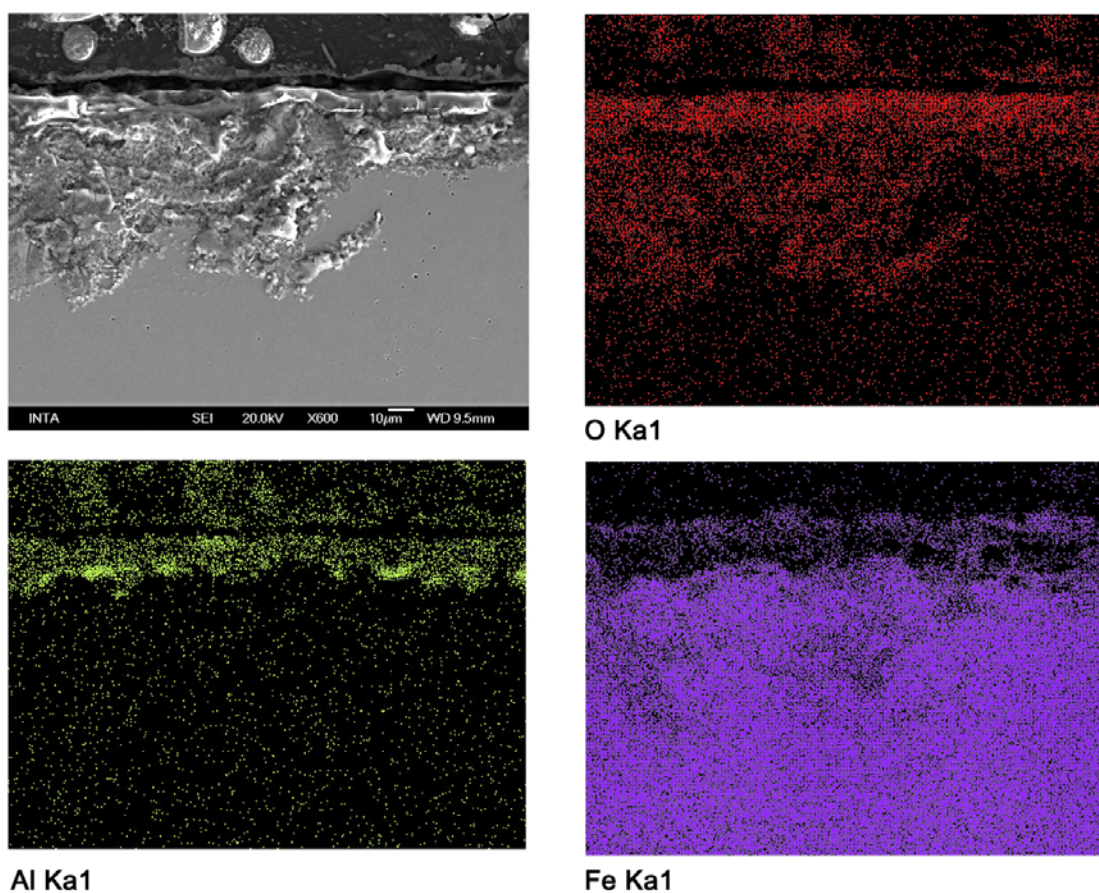
**Figura 93. Espectro de DRX de una las muestras recubiertas con Al por MOCVD y sometida a ensayo de cámara de niebla salina con productos de corrosión blancos**



**Figura 94. Espectro de DRX de una las muestras recubiertas con Al por MOCVD y sometida a ensayo de cámara de niebla salina con productos de corrosión blancos y rojos.**



En la figura 95 se observa el análisis de la microestructura y el mapa de distribución de elementos de la sección transversal de una muestra recubierta de Al que ha sido ensayada en la cámara de niebla salina hasta 300 h mediante el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC). Se observa cómo el oxígeno está presente por toda la superficie en combinación con el Al formando una capa superior de alúmina, detectada también en DRX, e inmediatamente debajo también en combinación con el Fe del material base formando el óxido de hierro. Esto significa que la atmósfera corrosiva de la cámara de niebla salina ha llegado a afectar al material base apareciendo los productos de corrosión pardos-negruzcos.

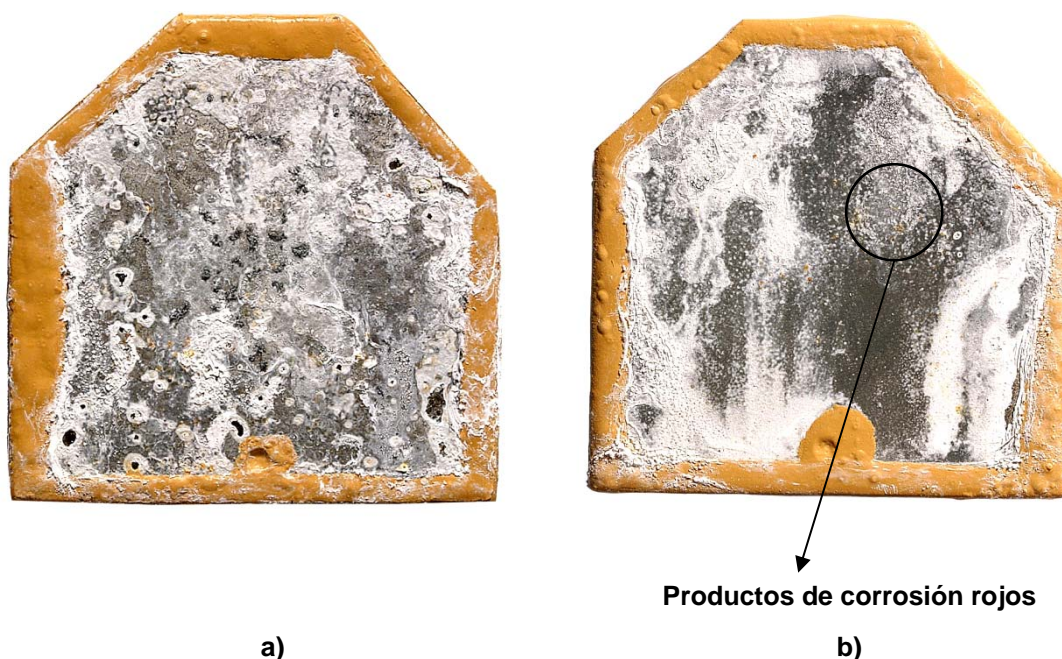


**Figura 95.** Mapa de distribución de Al, O y Fe del recubrimiento Al depositado por MOCVD, tras 300 h en cámara de niebla salina.

A continuación se muestran las fotografías de las muestras con recubrimientos de Al de diferentes espesores ensayadas en la cámara de niebla salina (figuras 100 a 102).



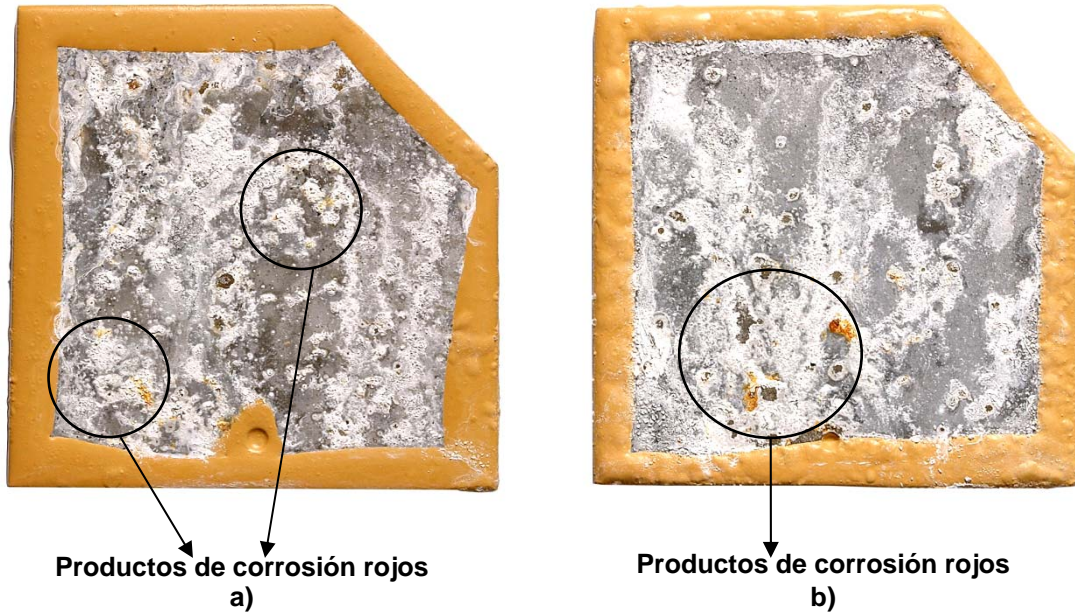
En la figura 96a se observa la fotografía de la muestra calificada como de alto espesor tras ser ensayada durante 1.000 h sin aparición de productos de corrosión rojos provenientes del sustrato (magnetita). Se observan productos de corrosión blancos (bayerita) que provienen de la corrosión del Al del recubrimiento pero que no se consideran perjudiciales a la hora de evaluar el resultado del ensayo tal y como se recoge en el protocolo de ensayos definido en el proyecto RAMPE<sup>159</sup>. La otra muestra de alto espesor sí que presenta productos de corrosión rojos-negruzcos (magnetita) tras 384 h en cámara de niebla salina además de los productos de corrosión blancos correspondientes a la bayerita (figura 96b).



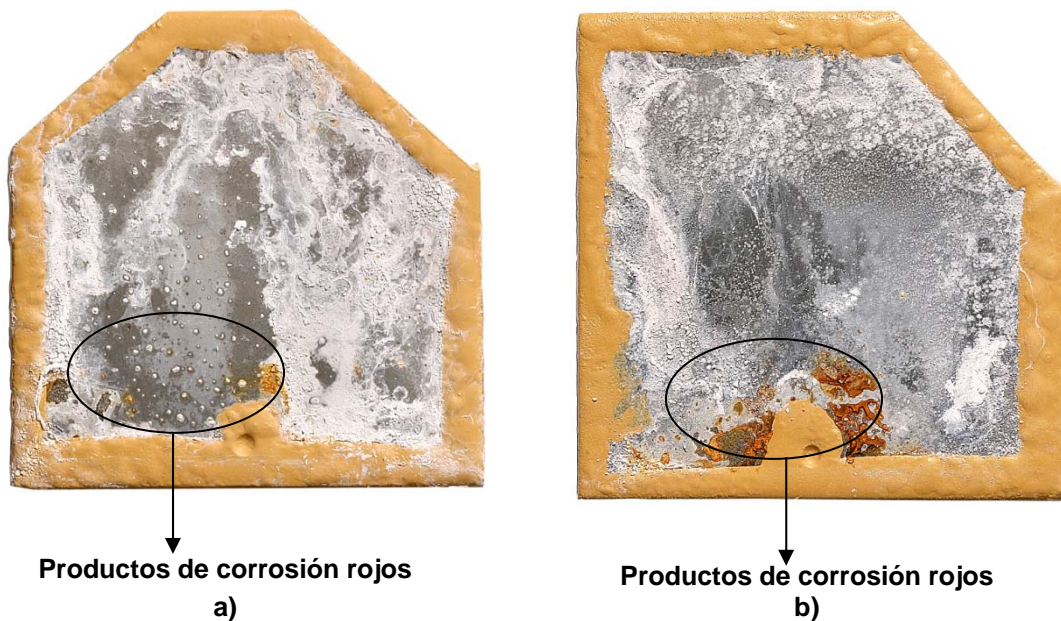
**Figura 96. Fotografía de las muestras recubiertas con Al por MOCVD clasificadas como de alto espesor y ensayadas en cámara de niebla salina tras a) 1.000 h y b) 384 h en ensayo.**

En las muestras de bajo espesor aparecen productos de corrosión rojos-negruzcos (magnetita), que significa que existe corrosión del sustrato de acero, tras 168 h y 144 h en cámara de niebla salina (figuras 97a y 97b).

En el caso de las muestras de espesor medio ( $20\ \mu\text{m}$  -  $30\ \mu\text{m}$ ), una de las muestras no presenta productos de corrosión rojos-negruzcos (magnetita) hasta transcurridas 312 h en la cámara de niebla salina (figura 98a), mientras que la otra muestra aparecen a las 120 h (figura 98b).



**Figura 97.** Fotografía de las muestras recubiertas con Al por MOCVD clasificadas como de bajo espesor y ensayadas en cámara de niebla salina tras a) 168 h y b) 144 h en ensayo.

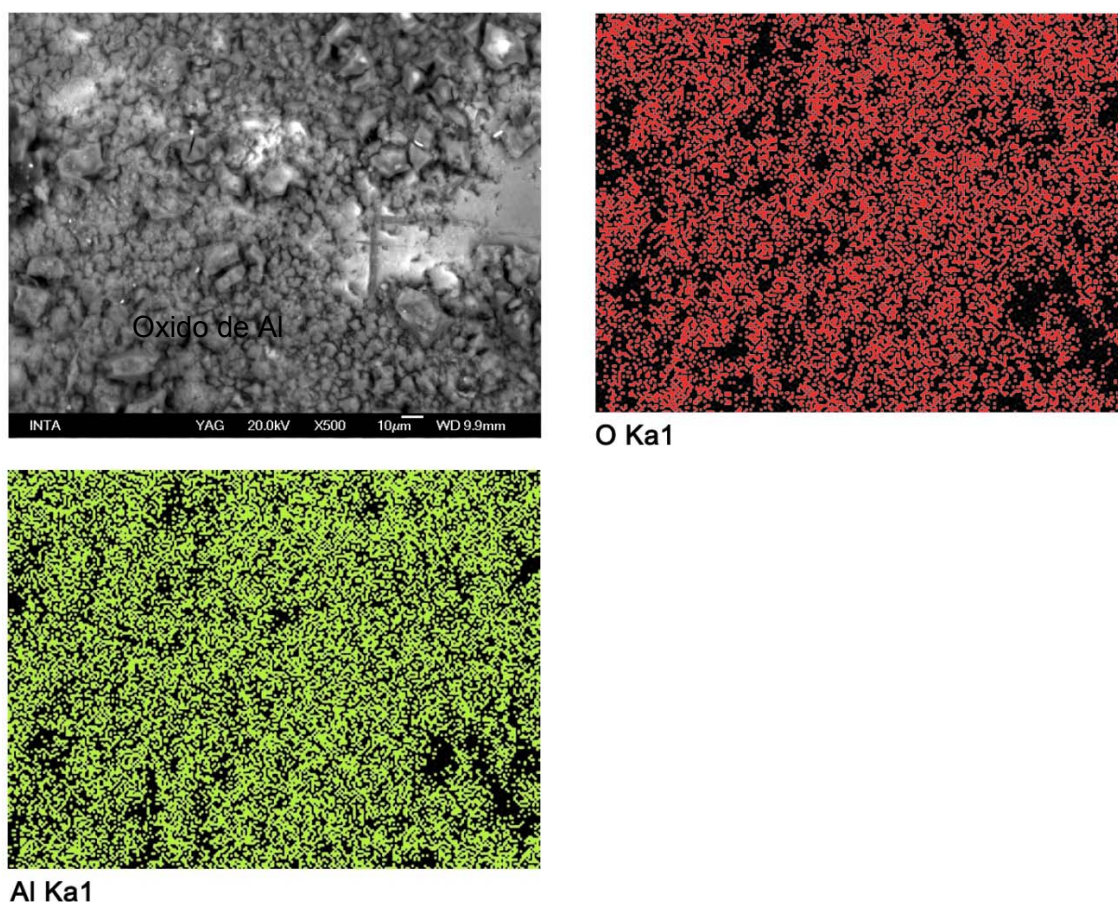


**Figura 98.** Fotografía de las muestras recubiertas con Al por MOCVD clasificadas como de medio espesor y ensayadas en cámara de niebla salina tras a) 312 h y b) 120 h en ensayo.

En las fotografías de la superficie de las probetas tomadas en el microscopio electrónico de barrido se puede observar la apariencia que presentan los óxidos de hierro y de aluminio (figuras 99 y 100). En el mapa de distribución de elementos de la muestra tras 1.000 h en la cámara de niebla salina sin aparición de productos de



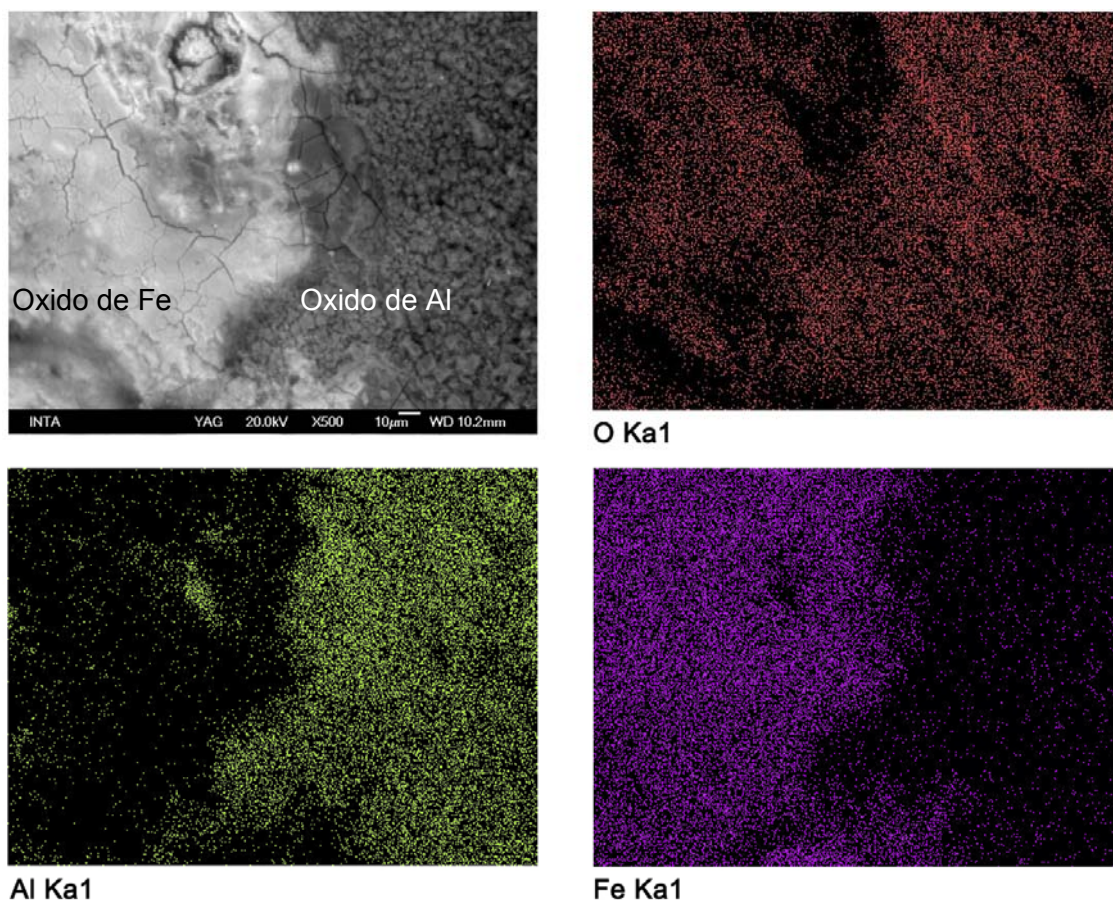
corrosión rojos, se observa claramente como prácticamente la totalidad del Al del recubrimiento se ha oxidado formando el óxido de aluminio protector (figura 99), lo que concuerda con el análisis de DRX antes descrito en el que se detectaba la bayerita (figura 93). En cambio, en el mapa de distribución de elementos de una de las muestras que presenta productos de corrosión rojos, se distingue claramente la superficie de las probetas con óxido de hierro identificado como magnetita por DRX (figuras 94 y 100).



**Figura 99.** Mapa de distribución de Al y O del recubrimiento Al depositado por MOCVD, tras 1000 h en cámara de niebla salina.

A pesar de que un incremento en el espesor del recubrimiento aumente significativamente la resistencia a la corrosión únicamente una de las muestras de acero AISI 4340 recubiertas por Al mediante MOCVD ha superado el ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina o lo que es lo mismo a soportado 1.000 h en la cámara de niebla sin la aparición de productos de corrosión rojos, que son indicativo de corrosión del material base, criterio recogido en el protocolo de ensayos elaborado para dentro del proyecto RAMPE<sup>159</sup>. Esto conlleva a que es

necesario estudiar alternativas, como el empleo de tratamientos superficiales sobre el recubrimiento, que mejoren aún más la resistencia a la corrosión a temperatura ambiente de los recubrimientos de Al por MOCVD.



**Figura 100.** Mapa de distribución de Al, Fe y O del recubrimiento Al depositado por MOCVD, tras 300 h en cámara de niebla salina.

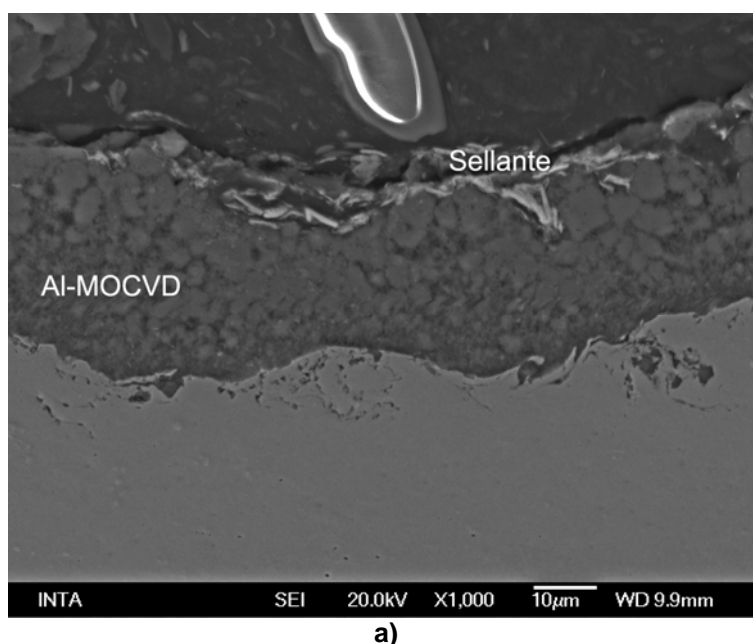
Por tanto con el fin de mejorar esta propiedad de los recubrimientos de Al depositados por MOCVD se estudió el efecto de diferentes tratamientos superficiales sobre el mismo encaminados a reducir la porosidad del recubrimiento. Se realizaron dos tipos de tratamientos superficiales, uno mecánico mediante perdigoneado con perlas de vidrio (comúnmente llamado en inglés "*glass bead peening*") y otro químico mediante la aplicación de sellantes. Ambos tratamientos se aplicaron sobre el recubrimiento de Al obtenido en el equipo de MOCVD con el fin de reducir la porosidad de los recubrimientos.

#### 4.2.1.2. Estudio del efecto de tratamiento superficial sobre el recubrimiento

##### 4.2.1.2.1. Empleo de sellantes

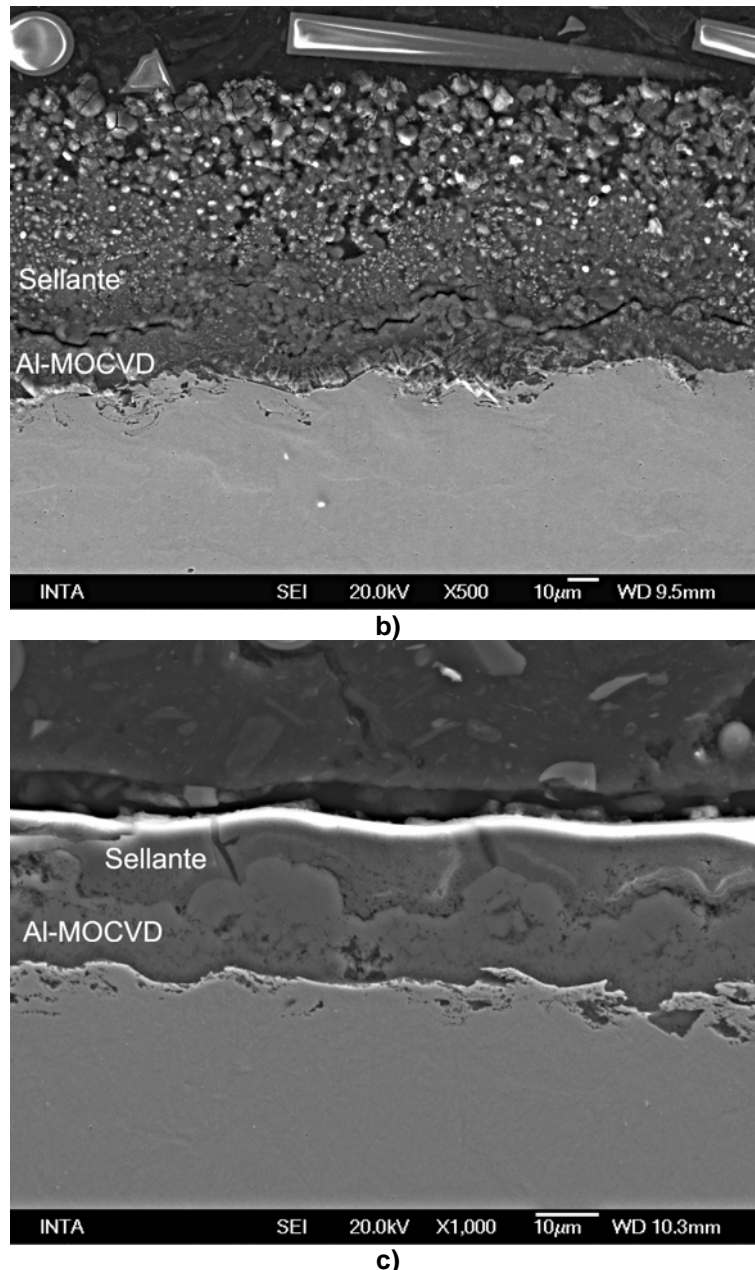
Se analizó la microestructura y composición de las muestras con el mismo recubrimiento de Al por MOCVD pero con tres sellantes comerciales diferentes, cuyas características se describieron en el apartado 3.5.1.1 de esta Tesis Doctoral, mediante el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC). En todas las muestras se observa una capa interna de Al depositado por MOCVD y una capa superior que es el sellante pero con distintos espesores y texturas (figuras 101a a 101c).

En el caso de la muestra con el sellante Alseal 370, el espesor de la capa del sellante oscila entre 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  e incluso en algunas zonas no se llega a apreciar (figura 101a). Presenta un aspecto formado por partículas aciculares en el seno de una matriz aglutinante. A partir del mapa de distribución de elementos se observa que está formado por los elementos C, S y Mo lo cual concuerda con la descripción que da el fabricante del sellante como una mezcla de grafito y sulfuro de molibdeno en una matriz de aglutinante inorgánico (figura 102).



a)  
**Figura 101. Sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con los sellantes a) Alseal 370.**





**Figura 101 (continuación). Sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con los sellantes b) Alseal 505 y c) Alseal 598.**

El sellante Alseal 505, al contrario que el Alseal 370, constituye una capa gruesa de gran espesor, superior a las 50  $\mu\text{m}$ , y uniforme en toda la superficie. Su morfología es en forma de gránulos que en algunos casos parecen estar fusionado formando un aglomerado sin poros. A partir del mapa de distribución de elementos se observa que los gránulos que conforman el sellante son básicamente de Al, confundiéndose incluso con el recubrimiento de Al depositado por MOCVD (figura 103). También se observan

otros elementos en menor medida como Si, Na, K y O. El fabricante describe este sellante como un polvo de Al en una matriz de aglutinante inorgánico.

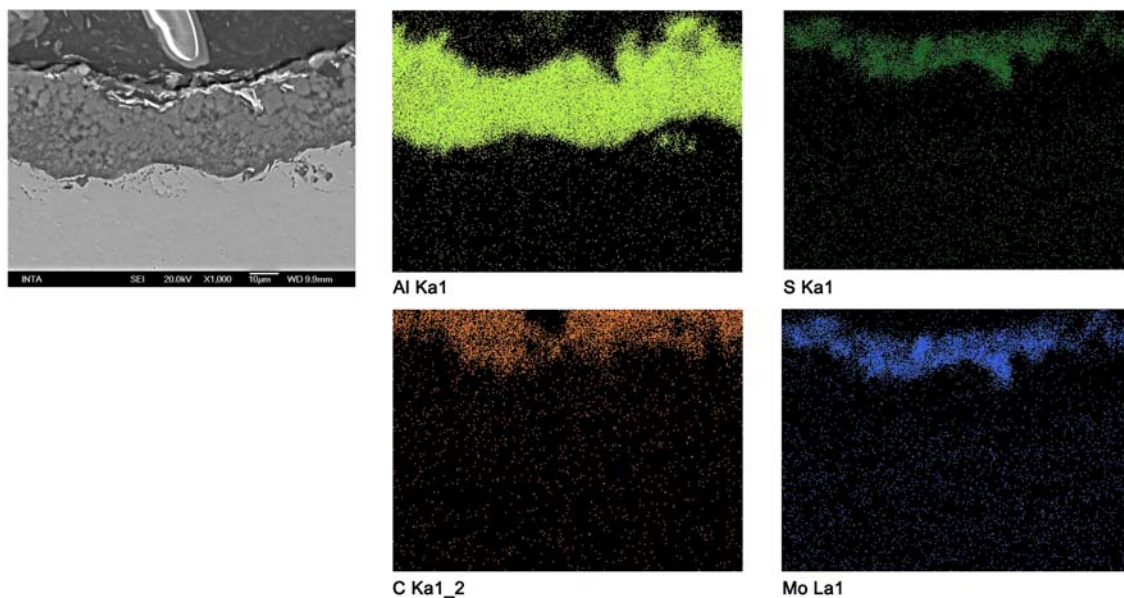


Figura 102. Mapa de distribución de Al, C, S y Mo de la sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 370.

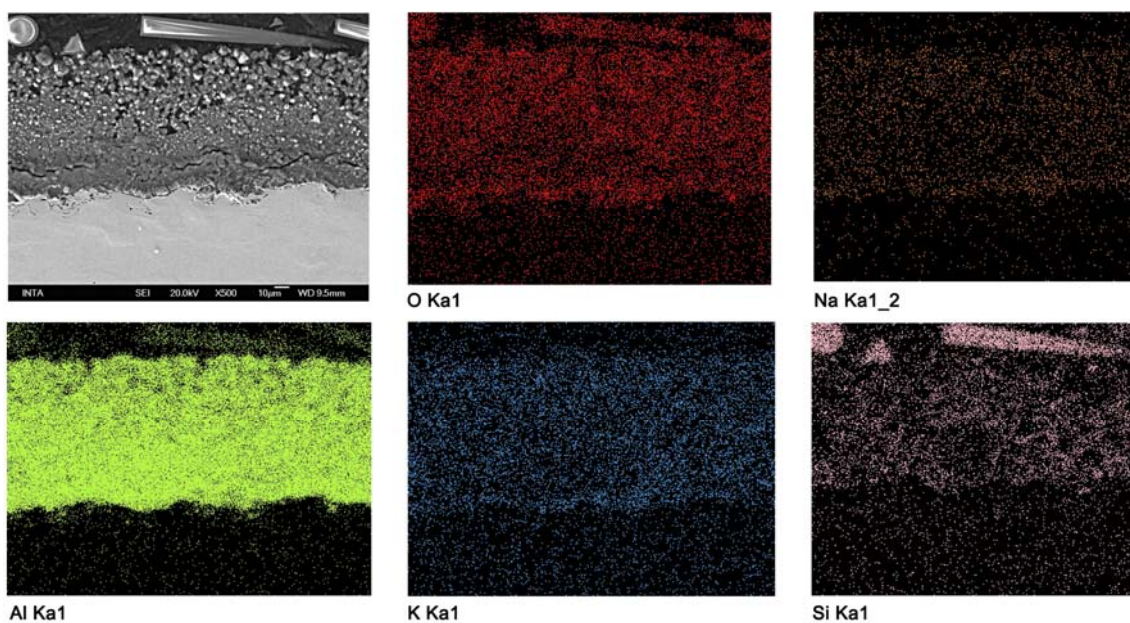
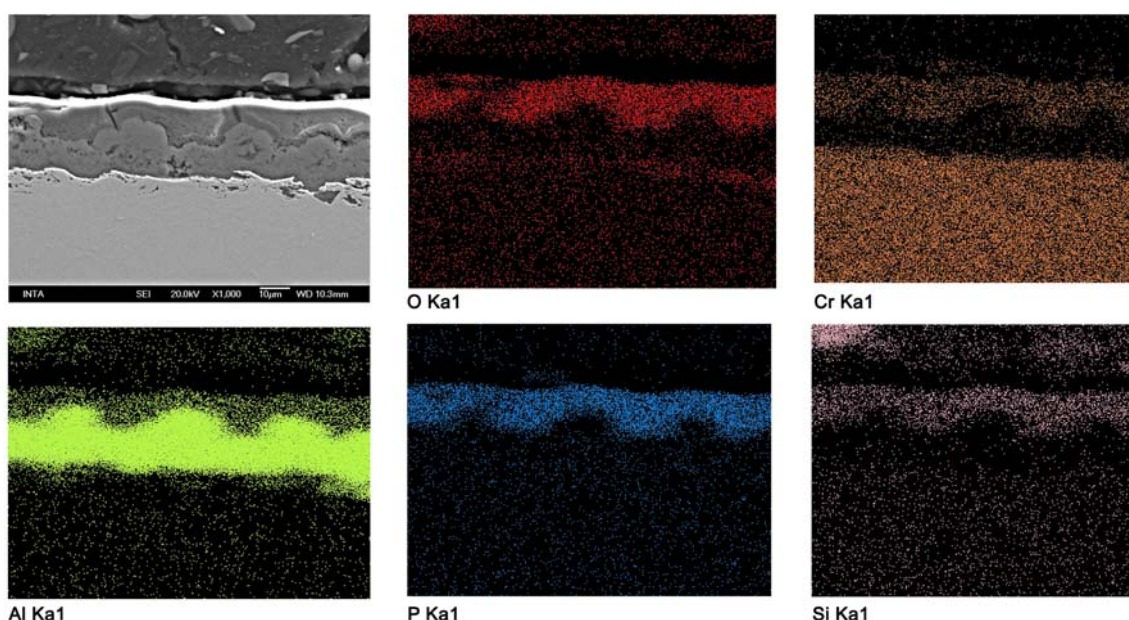


Figura 103. Mapa de distribución de Al, Si, Na, K y O de la sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 505.

Por último se analizó de la misma manera la muestra con el sellante Alseal 598 (figura 104). Presenta el mismo espesor uniforme que la capa inferior de Al depositada por MOCVD, entre 10  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ . Se adhiere perfectamente a la capa inferior de Al copiando su morfología. Su aspecto es homogéneo y no se aprecian partículas en su seno. A partir del mapa de distribución de elementos se detecta que el sellante está formado principalmente por P, O y Si y en mucha menor medida por Cr. Estos resultados coinciden con la escasa información que aporta el fabricante acerca de este sellante definiéndolo como un producto formado por dos componentes, A y B, que constituidos básicamente por una solución de ácido fosfórico, un solvente orgánico y ácido crómico en muy pequeña proporción y cuya aplicación es la disminución de la rugosidad de otros compuestos de la marca Alseal y extensión de la resistencia a la corrosión.

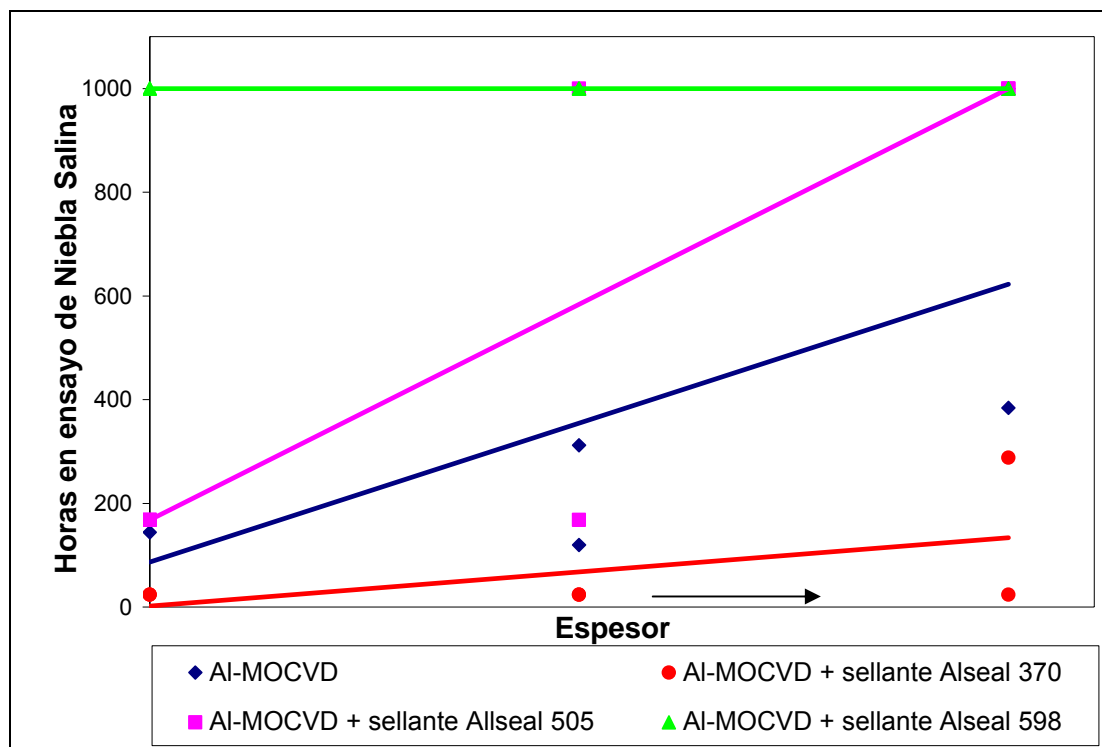


**Figura 104.** Mapa de distribución de Al, P, O, Si y Cr de la sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 598.

Se realizó un estudio comparativo entre la resistencia a la corrosión en la cámara de niebla salina del recubrimiento de Al por MOCVD sin ningún tratamiento superficial y el mismo recubrimiento pero con los tres sellantes comerciales diferentes antes analizados.

En la gráfica de la figura 105 se observa como en general el empleo de un sellante mejora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de Al pues tapa los poros por los que penetraría el ambiente corrosivo hasta el sustrato.





**Figura 105.** Gráfica de columnas de las horas en ensayo de niebla salina de dos tandas de muestras de acero AISI 4340 recubiertas con Al por MOCVD con tres espesores diferentes.

Cabe destacar el comportamiento del sellante de alta temperatura Alseal 370 con el que ocurre todo lo contrario: se reduce la resistencia a la corrosión del recubrimiento de forma que a las 24 h en la cámara de niebla salina aparecen productos de corrosión rojos en la muestras. Aunque la aplicación que aquí se estudia es a temperatura ambiente, se eligió este sellante de alta temperatura, por dos motivos pues es uno de los que se disponía en el laboratorio y con el fin de comparar con otro tipo de sellantes. Sus especificaciones se han detallado 3.5.1.1 en el apartado del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación.

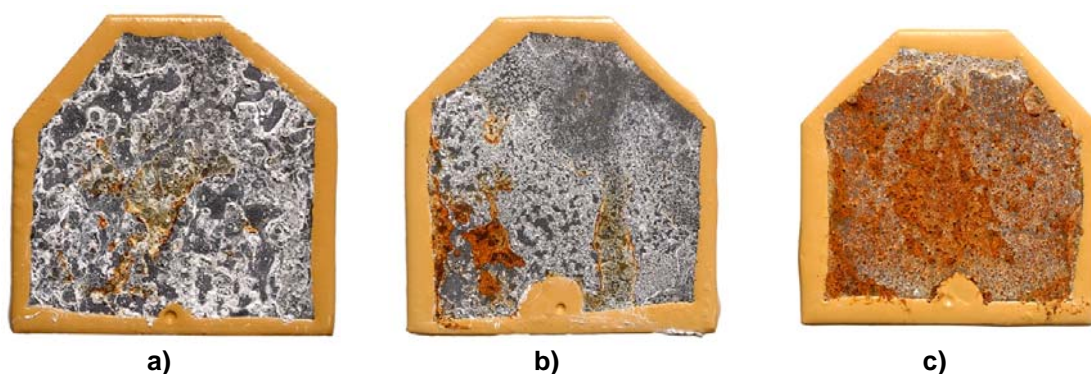
En cambio el sellante Alseal 598, empleado comercialmente para disminuir la rugosidad y mejorar la corrosión incrementa significativamente la resistencia a la corrosión del recubrimiento de Al independientemente del espesor de dicho recubrimiento. Incluso recubrimientos de Al por MOCVD de bajo espesor ( $10\ \mu\text{m}$  -  $20\ \mu\text{m}$ ) con posterior aplicación del sellante Alseal 598 superan satisfactoriamente el ensayo en cámara de niebla salina tras alcanzar 1.000 h en dicha cámara sin mostrar productos de corrosión rojos.

El sellante comercial Alseal 505, aunque según sus especificaciones ofrece mínima protección frente a la corrosión, consigue sellar los poros del recubrimiento de Al por MOCVD e incrementar la resistencia a la corrosión de dicho recubrimiento.

A continuación se analiza detenidamente el comportamiento frente a la corrosión en el ensayo de niebla salina del recubrimiento de Al depositado por MOCVD con cada uno de los sellantes mencionados.

#### 4.2.1.2.1.1. Sellante Alseal 370

En la figura 106 se muestran las fotografías de las probetas recubiertas con una película de Al de tres espesores diferentes y el sellante comercial Alseal 370 y sometidas al ensayo de la cámara de niebla salina.

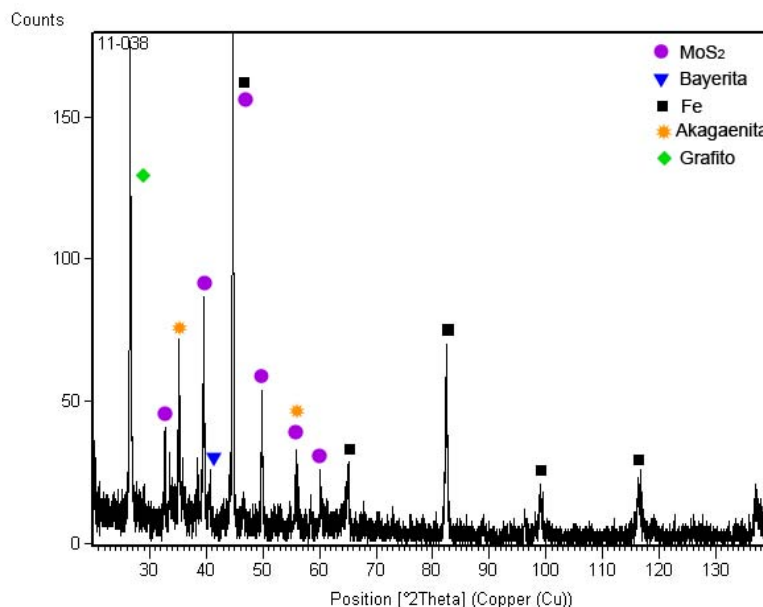


**Figura 106. Fotografía de las muestras recubiertas con diferentes espesores del recubrimiento de Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante Alseal 370, tras el ensayo en cámara de niebla salina: a) espesor alto: 24 h, b) espesor medio: 24 h y c) espesor bajo: 24 h en ensayo.**

El sellante Alseal 370 no protege contra la corrosión pues las fotografías muestran claramente la aparición de productos de corrosión rojos en las tres probetas (alto, medio y bajo espesor) tras transcurrir solamente 24 h en la cámara de niebla salina.

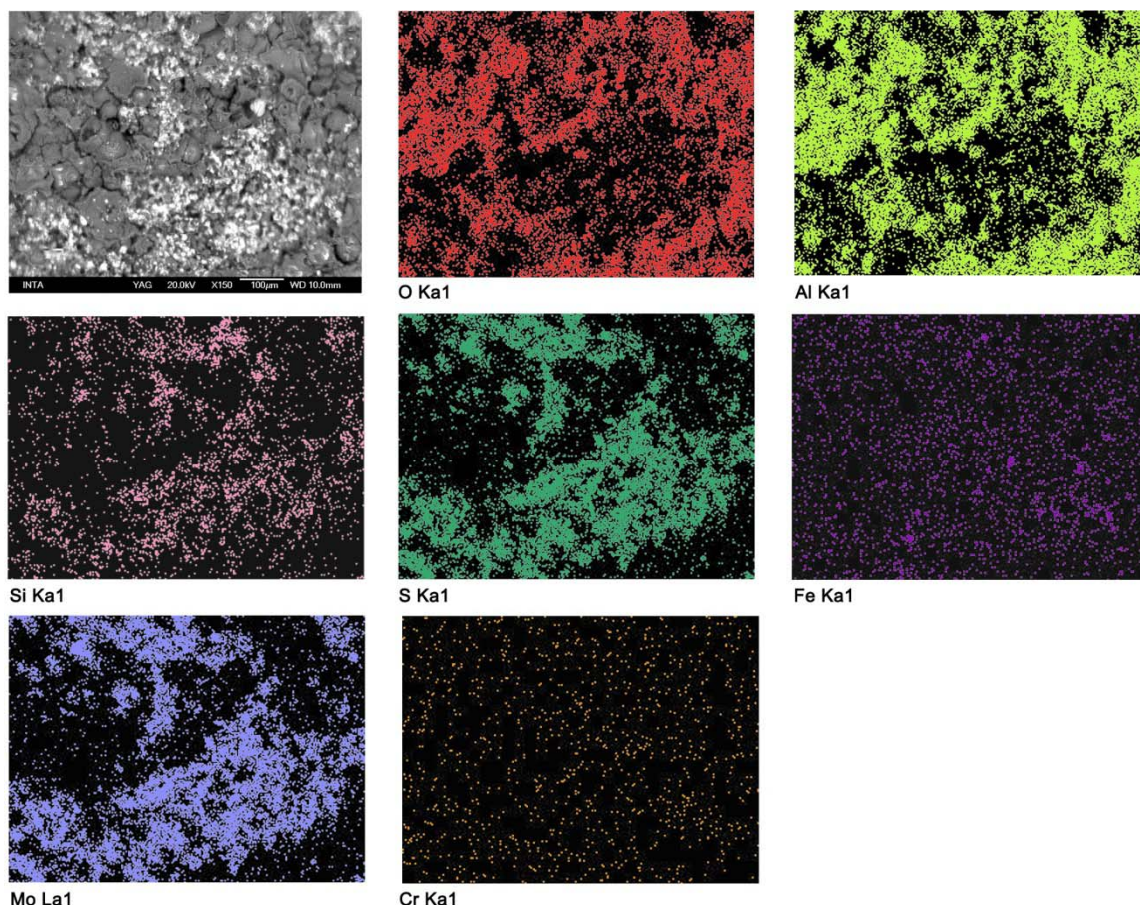
El análisis por DRX de una de las muestras ensayadas (figura 107) detecta principalmente carbono como grafito y  $\text{MoS}_2$ , constituyentes principales del sellante Alseal 370 (véase apartado 3.5.1.1 del Desarrollo experimental de este trabajo de investigación) y un óxido de hierro conocido como akagaenita<sup>31</sup>. Se trata de un hidróxido cloruro de óxido de hierro de color naranja-marrón descrito en el apartado

1.2.2.1.4.1 de la Introducción de este trabajo experimental. Se detecta también el óxido de Al hidratado conocido como bayerita<sup>31</sup> proveniente de la oxidación del Al del recubrimiento e hierro procedente del sustrato acero AISI 4340.



**Figura 107. Espectro de DRX de la superficie de una de las muestras recubiertas con Al por MOCVD y posterior sellante Alseal 370 ensayada en cámara de niebla salina.**

En la figura 108 se muestra la apariencia de la superficie de los óxidos y el mapa de distribución de elementos de una de las muestras recubierta con Al y sellante Alseal 370 y ensayada en la cámara de niebla salina. Se distinguen claramente dos zonas: una de óxido de aluminio en la que se superponen el mapa del oxígeno y el del aluminio, y otra de MoS<sub>2</sub>, de tonalidad más blanquecina y partículas de menor tamaño, en la que se superponen el mapa del molibdeno y el del azufre. Se detecta también algo de hierro por toda la muestra, proveniente de la corrosión del sustrato acero AISI 4340, dando lugar al óxido de hierro detectado por DRX llamado akagaenita. Estos resultados confirman los obtenidos en el análisis de DRX.

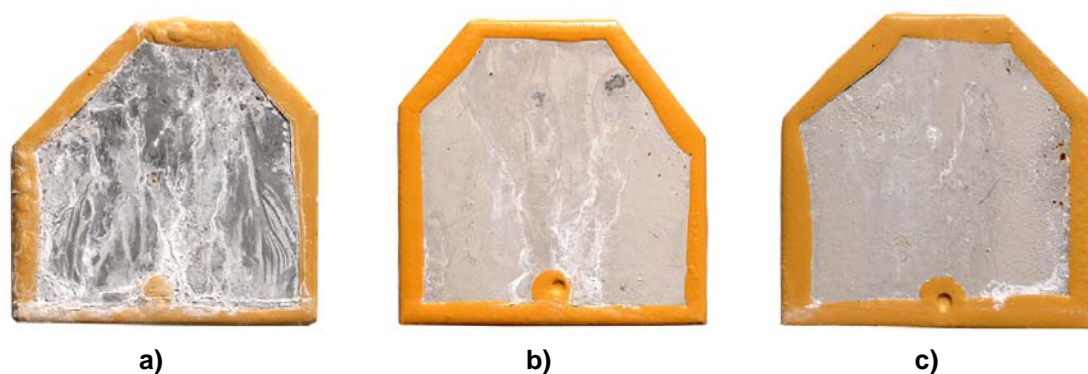


**Figura 108.** Mapa de distribución de Al, O, Si, S, Fe, Mo y Cr de la superficie del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 370, ensayada en cámara de niebla salina.

#### 4.2.1.2.1.2. Sellante Alseal 505

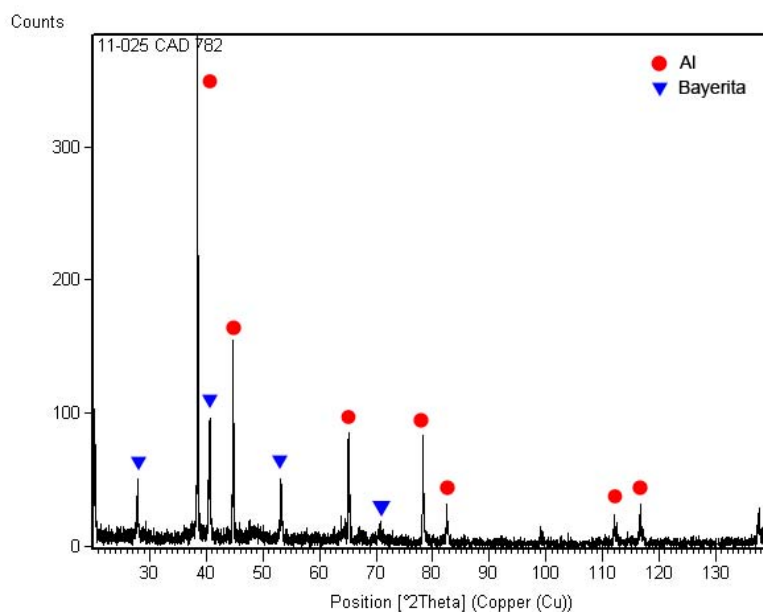
Las muestras tratadas con el sellante Alseal 505 mejoran su resistencia a la corrosión, llegando incluso a alcanzar las 1.000 h en la cámara de niebla salina sin aparición de productos de corrosión rojos en el caso de las muestras con un espesor del recubrimiento de Al clasificado como alto (figura 109a). En el caso de las muestras con recubrimientos inferiores no se alcanzan las 99 h en el ensayo aunque sí se incrementa la resistencia a corrosión del recubrimiento de Al (figuras 109b y 109c).



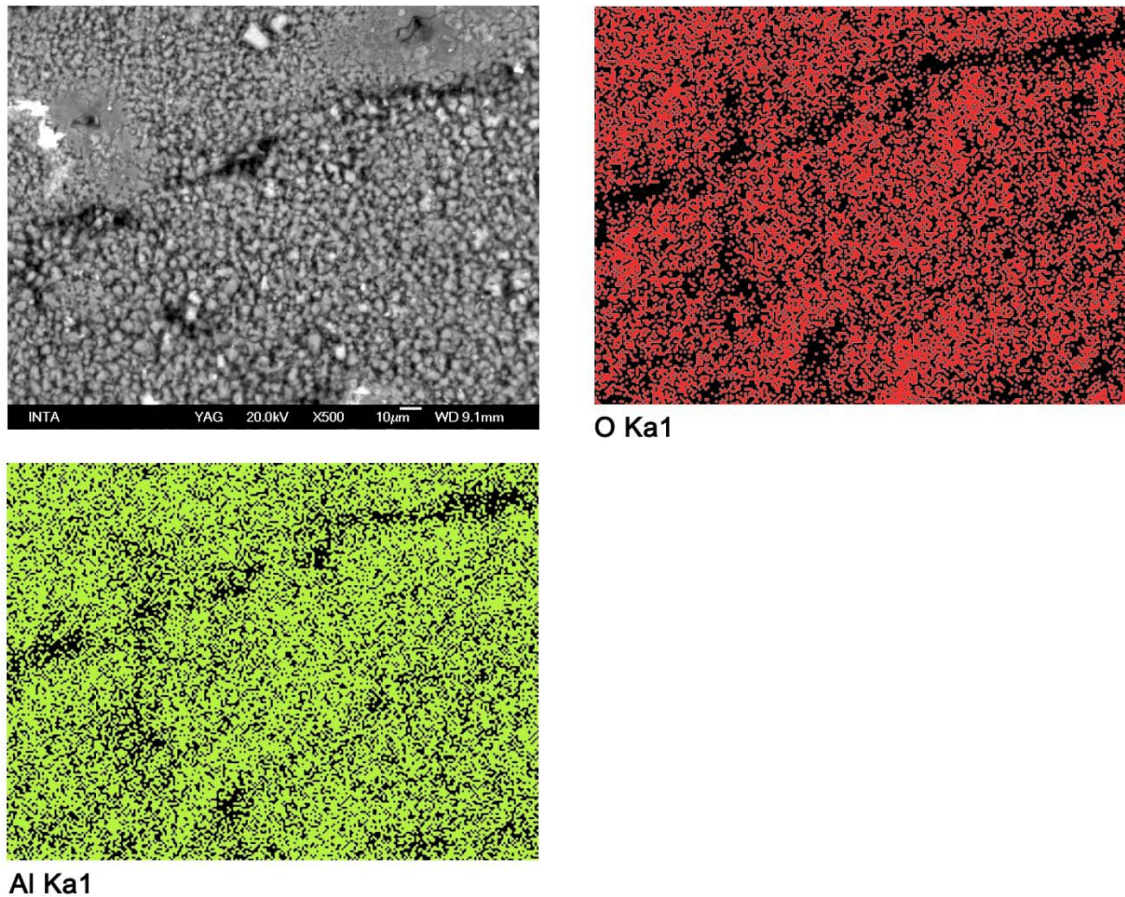


**Figura 109.** Fotografía de las muestras recubiertas con diferentes espesores del recubrimiento de Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante Alseal 505, tras el ensayo en cámara de niebla salina: a) espesor alto: 1.000 h, b) espesor medio: 168 h y c) espesor bajo: 168 h en ensayo.

El análisis por DRX (figura 110) de una de las muestras recubiertas con Al por MOCVD y sellante Alseal 505 y ensayada en la cámara de niebla salina detecta únicamente el Al cúbico del recubrimiento y productos de corrosión blancos correspondiente al óxido de aluminio hidratado o bayerita<sup>31</sup>.



**Figura 110.** Espectro de DRX de la superficie de una de las muestras recubiertas con Al por MOCVD y posterior sellante Alseal 505 ensayada en cámara de niebla salina



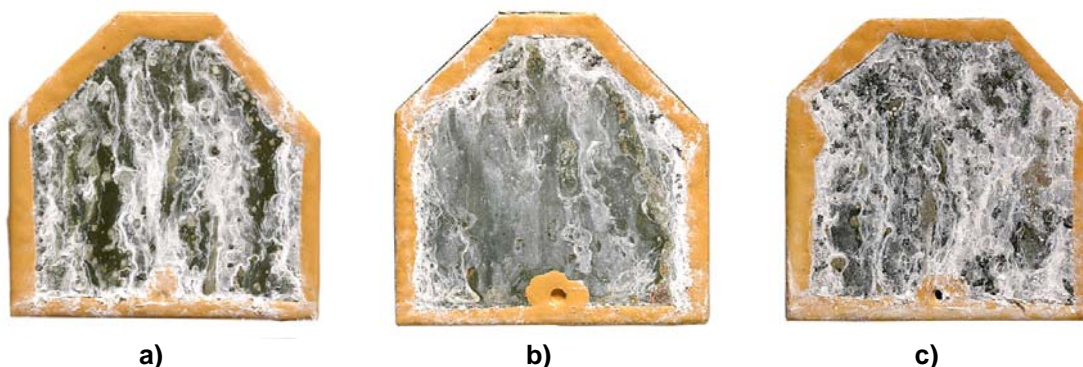
**Figura 111. Mapa de distribución de Al y O de la superficie del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 505, ensayada en cámara de niebla salina.**

En la fotografía de la figura 111 se observa la apariencia de los óxidos de aluminio. En el mapa de elementos de la una de las muestras recubiertas con Al por MOCVD y sellante Alseal 505 y ensayada en la cámara de niebla salina se aprecia, por la superposición del mapa del aluminio y el de oxígeno, como prácticamente la totalidad de la superficie de Al está oxidado formando los productos de corrosión blancos de óxido de aluminio el tipo bayerita (figura 111).

#### 4.2.1.2.1.3. Sellante Alseal 598

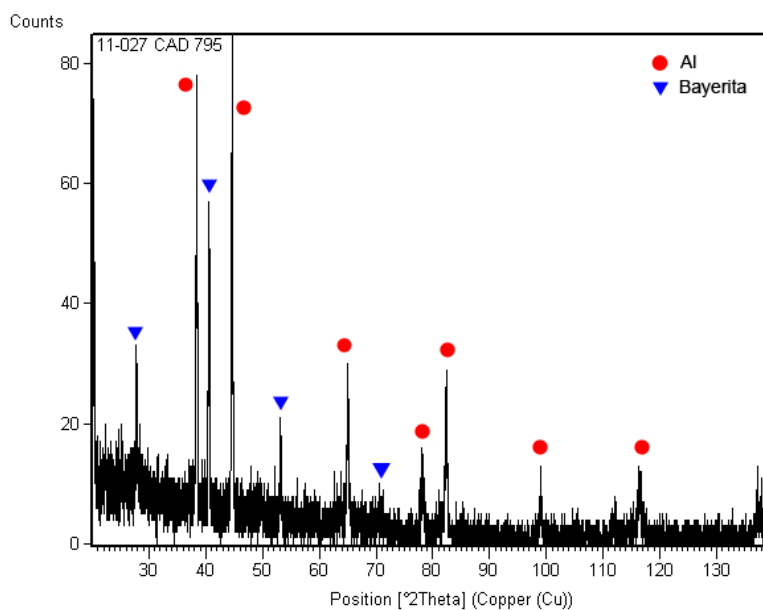
El sellante Alseal 598 incrementa significativamente la resistencia frente a la corrosión del recubrimiento de Al depositado por MOCVD independientemente del espesor de dicho recubrimiento. Transcurridas 1.000 h en la cámara de niebla salina, ninguna de

las muestras ensayadas con diferentes espesores muestra signos de aparición de productos de corrosión rojos, aunque sí blancos (figura 112).



**Figura 112.** Fotografía de las muestras recubiertas con diferentes espesores del recubrimiento de Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante Alseal 598, tras el ensayo en cámara de niebla salina: a) espesor alto: 1.000 h, b) espesor medio: 1.000 h y c) espesor bajo: 1.000 h en ensayo.

En el análisis por DRX de una de las muestras se ha detectado bayerita<sup>31</sup> (óxido de Al hidratado) correspondiente a los productos de corrosión blanca, además de Al cristalino cúbico proveniente del recubrimiento de aluminio por MOCVD e hierro del substrato acero AISI 4340 (figura 113).

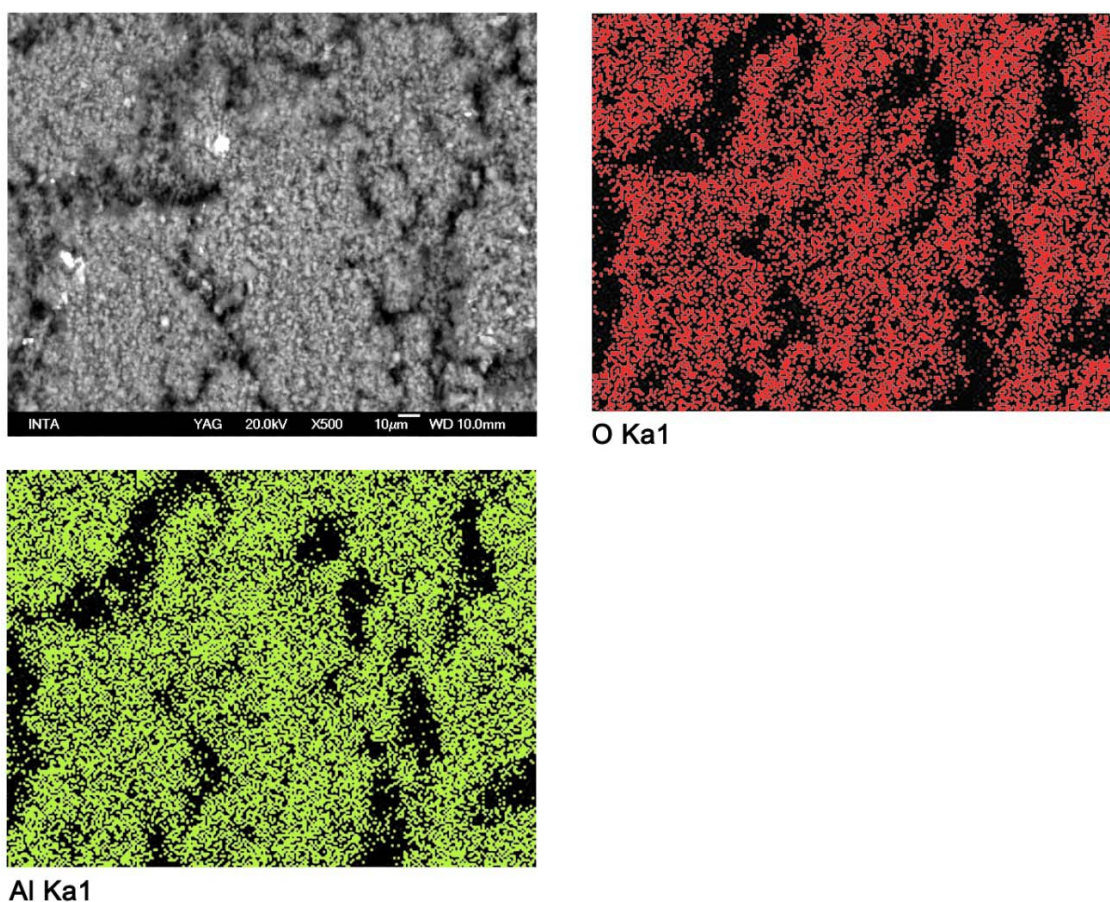


**Figura 113.** Espectro de DRX de la superficie de una de las muestras recubiertas con Al por MOCVD y posterior sellante Alseal 598 ensayada en cámara de niebla salina durante 1.000 h.



Se confirma por tanto que este recubriendo de Al por MOCVD y posterior sellante Alseal 598 es resistente a la corrosión atmosférica pues el Al del recubrimiento se pasiva formando un óxido de aluminio protector del tipo bayerita protegiendo al substrato y no se detectan óxidos de hierro indicativos de una corrosión del substrato.

En la fotografía de la figura 114 tomada en el microscopio electrónico de barrido se observa la apariencia de la superficie de los óxidos de aluminio. El mapa de elementos de la figura 114 confirma lo detectado en DRX, únicamente hay óxido de aluminio, no de hierro.



**Figura 114.** Mapa de distribución de Al y O de la superficie del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 598, tras 1.000 h en cámara de niebla salina.

#### 4.2.1.2.2. Empleo de tratamientos mecánicos

El tratamiento mecánico empleado para reducir la porosidad del recubrimiento de Al depositado por MOCVD es el “*glass bead peening*” o granallado con perla de vidrio.



Las condiciones que se emplearon son las que se resumen a continuación, ya descritas con más detalle en el apartado 3.5.1.2 de este trabajo de investigación:

[1] Tamaño de granalla: Micro-esferas de vidrio de 600-800  $\mu\text{m}$

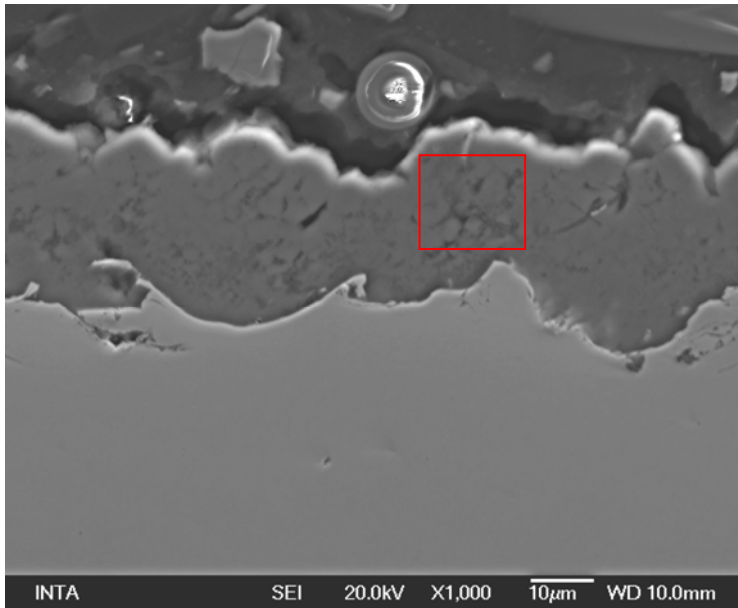
[2] Presión de trabajo: Máximo 1 bar

[3] Ángulo de impacto: 90°

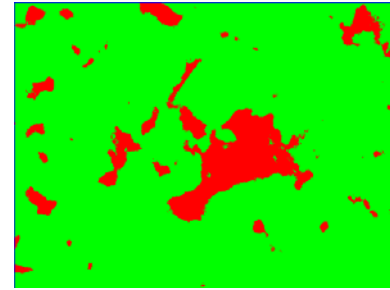
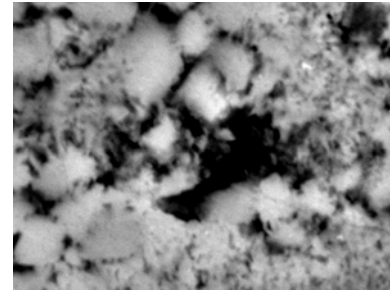
[4] Distancia de proyección: 30 cm

Se procedió a aplicar el “*glass bead peening*” sobre una de las muestras recubiertas con Al por MOCVD y se estudió la microestructura y composición tanto de la muestra sin ningún tratamiento superficial y la de la muestra con el posterior “*glass bead peening*” mediante el espectómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC). Además se determinó la porosidad de ambas muestras mediante el software analizador de imágenes Leica Q550 MW acoplado al microscopio óptico (MO) Leica MEF4M.

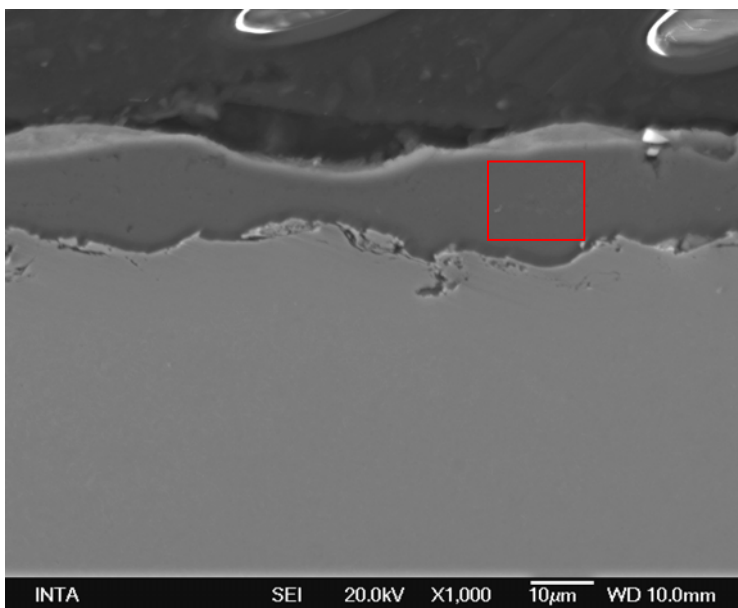
Comparando la microestructura del recubrimiento de ambas muestras se observa cómo se reduce en gran medida la porosidad del recubrimiento de 11,6 % (figura 115b) a 0,8 % (figura 116b). Por otro lado, el tratamiento mecánico de “*glass bead peening*”, además de densificar, reduce el espesor del recubrimiento haciendo que su espesor sea menor pero más uniforme. El recubrimiento de Al sin tratamiento mecánico presenta espesores que varían en un rango de 15  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$  (figura 115a) mientras que el recubrimiento de Al con “*glass bead peening*” tiene un espesor uniforme de alrededor de 20  $\mu\text{m}$  (figura 116a). En principio esta reducción de la porosidad del recubrimiento deberá tener un efecto positivo en su resistencia a la corrosión aunque la disminución del espesor del recubrimiento puede tener el efecto contrario.



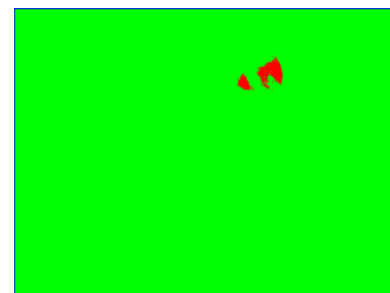
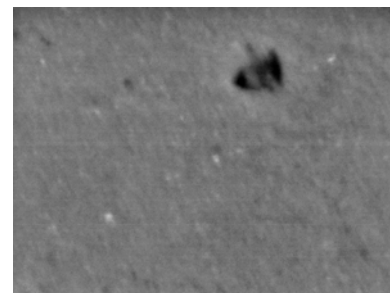
**Figura 115a.** Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero AISI 4340 sin ningún tratamiento superficial.



**Figura 115b.** Detalle de la porosidad del recubrimiento.



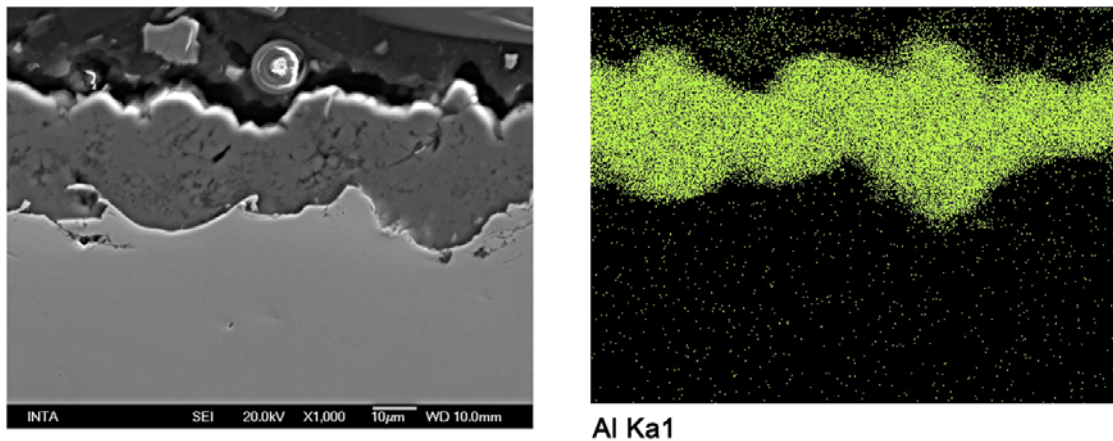
**Figura 116a.** Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero AISI 4340 con posterior tratamiento de “glass bead peening”.



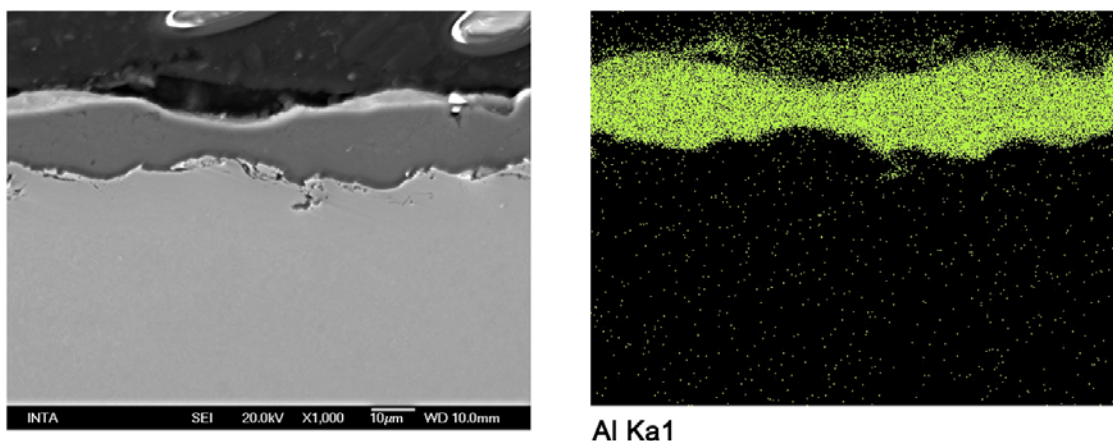
**Figura 116b.** Detalle de la porosidad del recubrimiento.

Además de la reducción de la porosidad del recubrimiento se detectó también una reducción de la rugosidad de la superficie del recubrimiento siendo  $R_a$  2,85  $\mu\text{m}$  de valor medio para el recubrimiento de Al depositado por MOCVD sin ningún tratamiento superficial y  $R_a$  1,75  $\mu\text{m}$  para el mismo recubrimiento sometido al perdigoneado con perlas de vidrio. Dichas medidas de rugosidad se determinaron mediante el quipo portátil de medida de la marca Taylor Hobson.

De los mapas de distribución de elementos de ambas muestras se observa como el tratamiento mecánico de “*glass bead peening*” no modifica la composición del recubrimiento de Al. No incorpora ningún elemento como impureza ya que únicamente se detecta Al (figuras 117 y 118).



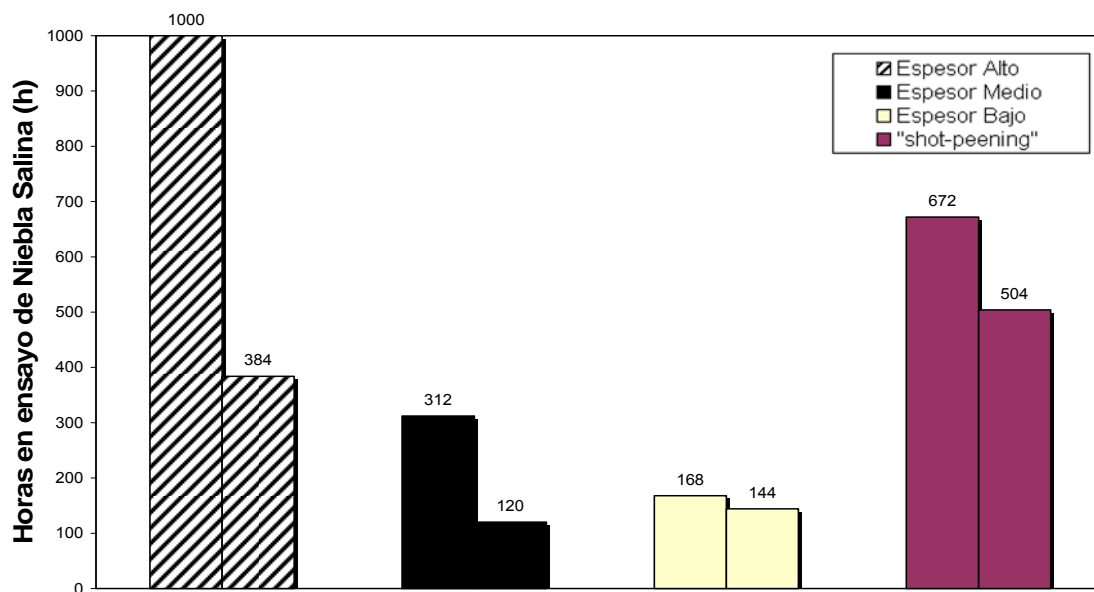
**Figura 117.** Mapa de distribución de Al de la sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 370.



**Figura 118.** Mapa de distribución de Al de la sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD sobre acero AISI 4340 con posterior tratamiento de “*glass bead peening*”.

Se procedió a realizar un estudio comparativo entre la resistencia a la corrosión en la cámara de niebla salina del recubrimiento de Al por MOCVD sin ningún tratamiento superficial y el mismo recubrimiento pero con el posterior tratamiento mecánico superficial de “*glass bead peening*” sobre el recubrimiento de Al. Para ello ambas muestras se sometieron al ensayo de resistencia a la corrosión en la cámara de niebla salina, cuyo resultado se recoge en la gráfica de la figura 119.

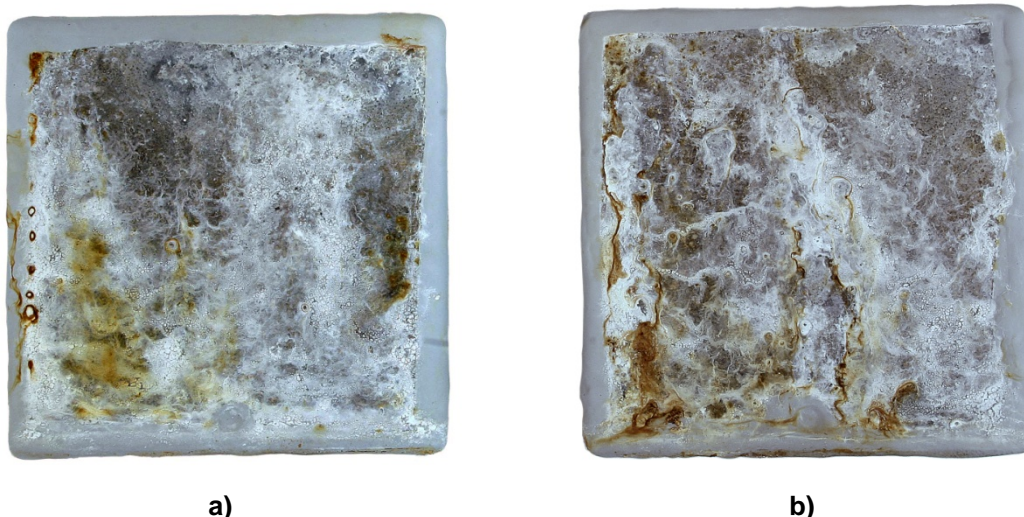
En dicha gráfica se observa que un posterior tratamiento mecánico superficial de “*glass bead peening*” sobre el recubrimiento de Al mejora la resistencia a la corrosión del mismo, alcanzando las 672 h en la cámara de niebla salina sin la aparición de productos de corrosión rojos. Esta observación se ha de hacer sin tener en cuenta la muestra recubierta con Al de alto espesor la cual alcanza las 1.000 h en la cámara de niebla salina sin corrosión del sustrato sin haber aplicado ningún tipo de tratamiento sobre el recubrimiento.



**Figura 119.** Gráfica de columnas de las horas en ensayo de niebla salina de dos tandas de muestras de acero AISI 4340 recubiertas con Al por MOCVD con tres espesores diferentes y dos muestras recubiertas y con posterior tratamiento mecánico de “*glass bead peening*”.

A continuación se muestran las fotografías de las muestras con recubrimientos de Al de diferentes espesores ensayadas en la cámara de niebla salina (figura 120).

Trascurridas 672 h y 504 h en la cámara de niebla salina, ambas muestras presentan productos de corrosión rojos identificados por DRX como el óxido de hierro magnetita proveniente de la corrosión del substrato acero AISI 4340.



**Figura 120.** Fotografía de las muestras recubiertas con Al por MOCVD, posterior tratamiento mecánico de “*glass bead peening*” y ensayadas en cámara de niebla salina tras a) 672 h y b) 504 h en ensayo.

El tratamiento mecánico de “*glass bead peening*” consigue tapan los poros del recubrimiento de Al por aplastamiento o compactación de la película de aluminio evitando la penetración del ambiente corrosivo e incrementando la resistencia del recubrimiento a la corrosión atmosférica. Pero esta mejora en su resistencia a la corrosión resulta insuficiente pues no se supera el ensayo de niebla salina que requiere que la muestra esté en la cámara durante al menos 1.000 h sin presentar productos de corrosión rojos, indicativos de corrosión del substrato, tal y como se recoge en el protocolo de ensayos definido para el proyecto RAMPE<sup>159</sup>.

Por tanto, de los tratamiento superficiales estudiados, finalmente se selecciona el de aplicación del sellante y en concreto el sellante Alseal 598, ya que todas las muestras tratadas con dicho sellante superan el ensayo de niebla salina independientemente del espesor del recubrimiento de Al.

Son por tanto los recubrimientos de Al depositados por MOCVD y con posterior aplicación del sellante Alseal 598 los que se someten a los distintos ensayos de validación descritos en el apartado 3.7.1 de este trabajo de investigación y cuyos

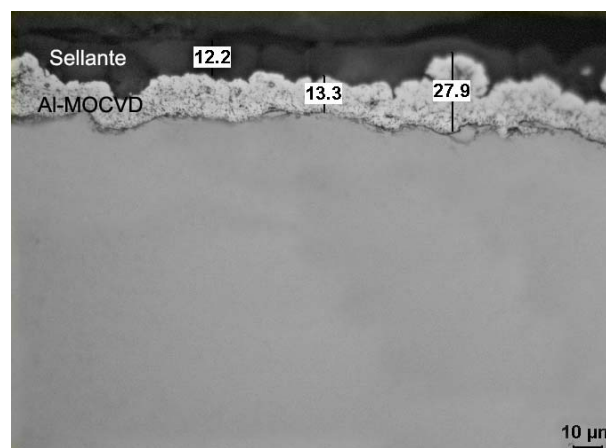
criterios de validación vienen recogidos en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>.

#### 4.2.2. Análisis y caracterización de los recubrimientos protectores base Al

En este apartado se lleva a cabo un análisis de la microestructura del recubrimiento de referencia de Cd electrolítico y del recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD con posterior aplicación del sellante seleccionado Alseal 598 mediante el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB-EC). Además se determinó la porosidad de ambas muestras mediante el software analizador de imágenes Leica Q550 MW acoplado al microscopio óptico (MO) Leica MEF4M.

##### 4.2.2.1. Recubrimiento alternativo de Al

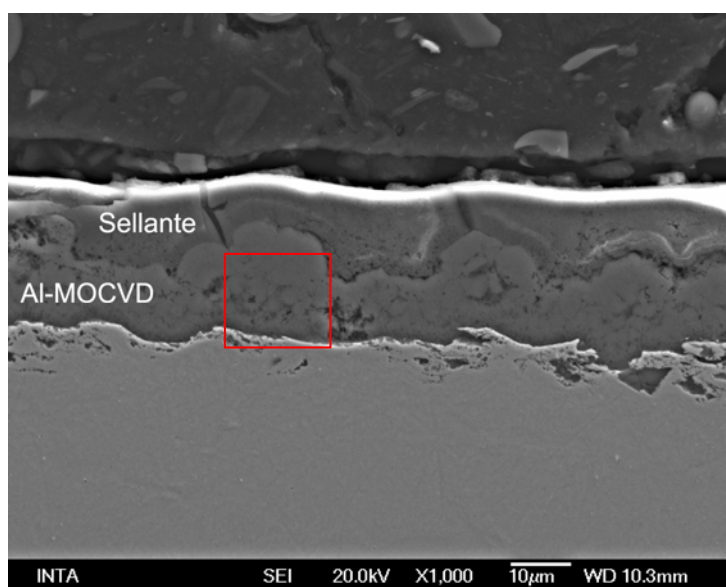
En la figura 121 se muestra la sección transversal vista en el microscopio óptico de una muestra de acero AISI 4340 recubierta con Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante Alseal 598. Se observan claramente dos capas, una primera capa sobre el sustrato correspondiente al recubrimiento de Al y una capa superior del sellante.



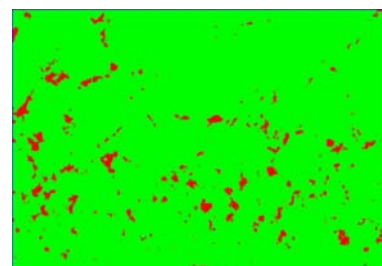
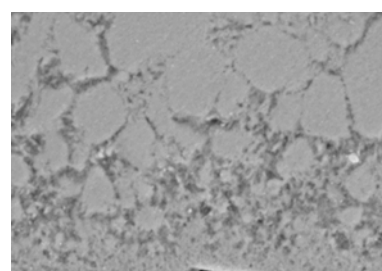
**Figura 121. Sección transversal en MO de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero AISI 4340 con posterior tratamiento superficial de sellante Alseal 598.**



La microestructura que se observa en la figura presenta un perfil suavizado por el efecto del sellante. Este efecto se manifiesta en la medida de la rugiosidad del recubrimiento de Al depositado por MOCVD que presenta un valor medio de  $R_a$  de  $2,85 \mu\text{m}$  mientras que tras la aplicación del sellante dicho valor disminuye hasta  $1,71 \mu\text{m}$ , rugosidades determinadas con el equipo portátil de medida de rugosidad de la marca Taylor Hobson. El recubrimiento de Al con sellante tiene un espesor de alrededor de  $20\text{-}30 \mu\text{m}$  incrementado en  $10 \mu\text{m}$  por el sellante (figuras 122a). La porosidad del recubrimiento se determinó mediante el programa de análisis de porosidad del microscopio óptico, resultando en un valor de  $4,0 \%$  (figura 122b). En la realidad esta medida de porosidad no es tal, ya que los poros del recubrimiento de Al son tapados por el sellante, evitando el paso de la atmósfera corrosiva a través de los poros.

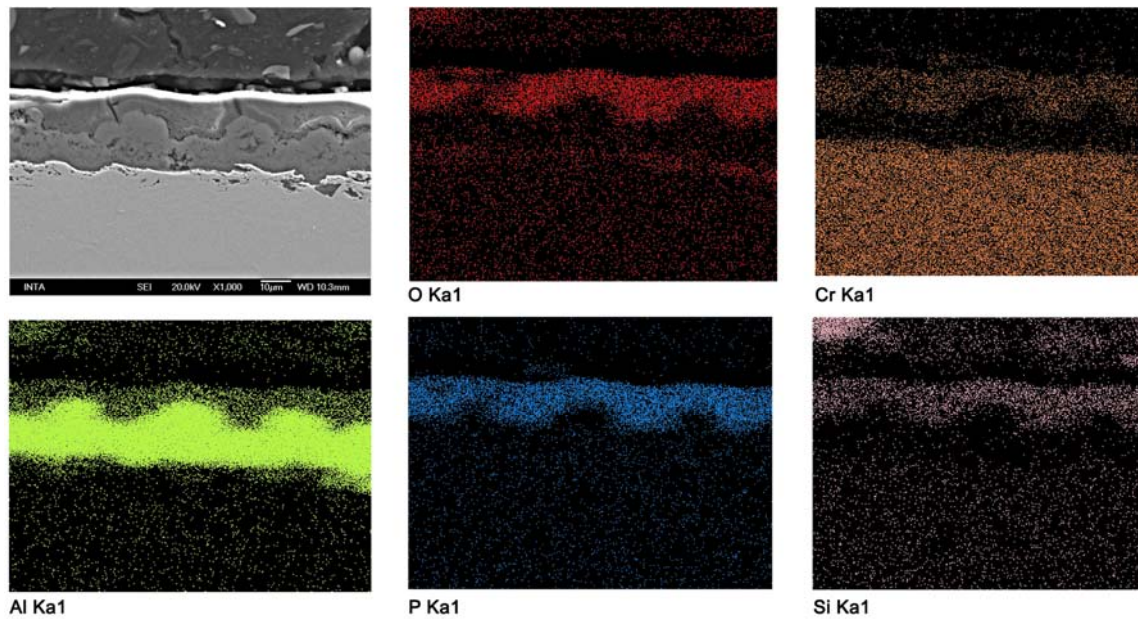


**Figura 122a. Sección transversal de un recubrimiento de Al por MOCVD sobre acero AISI 4340 con sellante Alseal 598.**



**Figura 122b. Detalle de la porosidad del recubrimiento.**

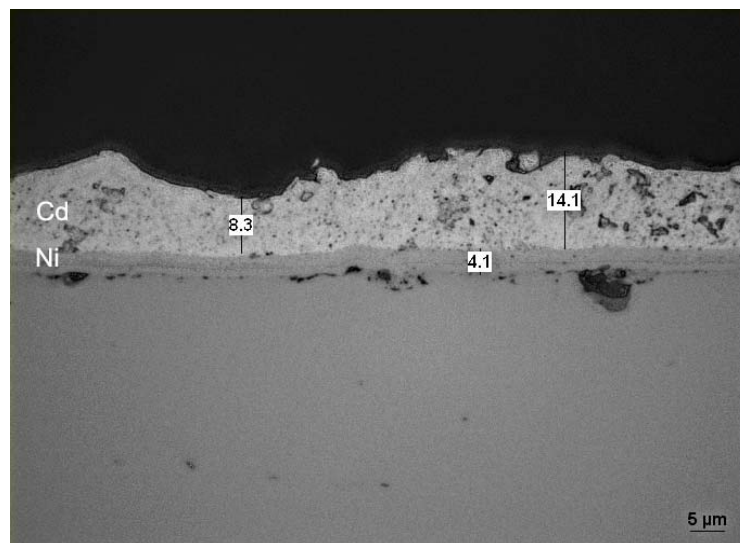
El mapa de distribución de elementos obtenido por EDS en el MEB-EC detecta la capa de Al e inmediatamente encima la capa del sellante compuesta principalmente por P, O y Si y, en mucha menor medida por Cr, elementos procedentes de los constituyentes propio sellante: ácido fosfórico, solvente orgánico y ácido crómico, este último en muy pequeña proporción (figura 123).



**Figura 123.** Mapa de distribución de O, Cr, Al, P y Si de la sección transversal del recubrimiento Al depositado por MOCVD con sellante Alseal 598.

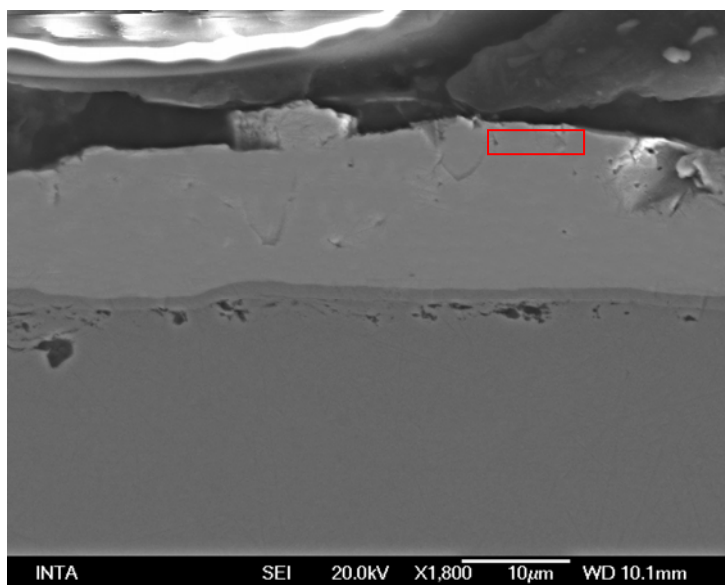
#### 4.2.2.2. Recubrimiento de referencia de Cd electrolítico

También se ha analizado la microestructura del recubrimiento de cadmio electrolítico, por ser el recubrimiento de referencia que se va a someter a los mismos ensayos de validación que su recubrimiento alternativo de Al, de acuerdo con el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>.

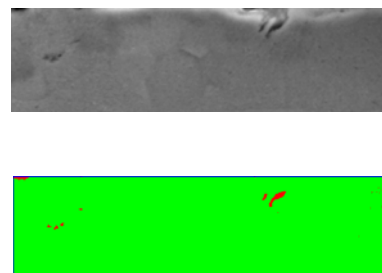


**Figura 124.** Sección transversal en microscopio óptico del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico

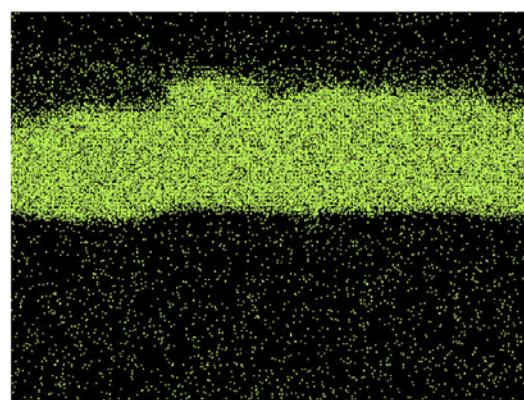
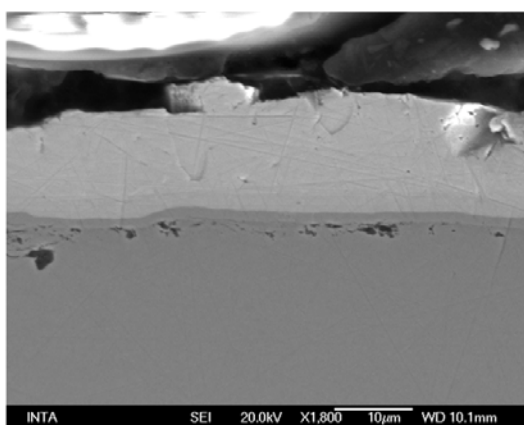




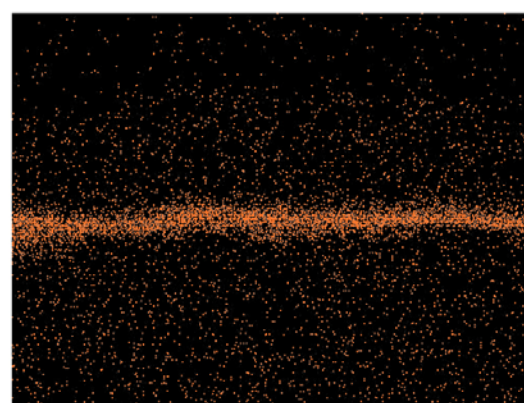
**Figura 125a. Sección transversal del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolytico.**



**Figura 125b. Detalle del análisis de la porosidad del recubrimiento**



**Cd La1**



**Ni Ka1**

**Figura 126. Mapa de distribución Cd y Ni de la sección transversal del recubrimiento de Cd electrolytico de referencia sobre acero AISI 4340.**

La microestructura del cadmio electrolítico que se observa en la figura 124 presenta un perfil ligeramente irregular. Está compuesta por una primera capa de Ni que actúa como anclaje para la capa superior de cadmio. Su espesor es bastante homogéneo con valores de 16  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ . Se caracteriza por tener una porosidad muy baja, alrededor del 1 % (figura 125b).

El mapa de distribución de elementos obtenido en el MEB-EC muestra como la muestra está recubierta básicamente por Cd con una capa de Ni que hace de anclaje. (figura 126).

#### 4.2.2.3. Comparativa del contenido de H y otros elementos

En la tabla 48 se muestra el contenido de hidrógeno tanto para el recubrimiento alternativo de Al, el mismo recubrimiento con sellante y el recubrimiento de referencia de Cd electrolítico. La técnica empleada para determinar el hidrógeno es la fusión en gases inertes. Esta técnica analiza el conjunto del recubrimiento y sustrato, no es posible discriminar uno de otro. Se ha escogido esta técnica porque es la única técnica disponible en el laboratorio que permite analizar pequeñas cantidades de hidrógeno, hasta el orden de ppm, aunque es una técnica aproximada ya que da lugar a resultados orientativos que dependen en gran medida del tamaño de la muestra que se analice y del espesor del recubrimiento. Por tanto habrá que analizar estos resultados teniendo en cuenta que se trata de una media orientativa ya no es posible analizar muestras idénticas.

% Peso	C	Al	O	H (ppm)
Recubrimiento de Al	< 0,7	94,88	3,26	11,3
Recubrimiento de Al y sellante				74
Recubrimiento de Cd				5,6

**Tabla 48.** Tabla con cuantificaciones en % en peso del recubrimiento de Al por MOCVD y concentración de hidrógeno en ppm del recubrimiento de Al por MOCVD con y sin sellante y del recubrimiento de Cd electrolítico.

La técnica de MOCVD para generar recubrimientos de Al incorpora poco hidrógeno al recubrimiento pues se obtienen valores bajos de contenido de hidrógeno (11,3 ppm) similares al contenido de hidrógeno del recubrimiento de cadmio que previamente se ha sometido a un tratamiento de deshidrogenación (5,6 ppm). Por el contrario la aplicación del sellante Alseal 598 sobre el recubrimiento de Al aumenta sustancialmente el contenido en hidrógeno del recubrimiento alcanzando valores de 74 ppm.

De los resultados del análisis de hidrógeno total se desprende la posible futura necesidad de someter a la muestra, recubierta con Al y sellante, a un tratamiento térmico de deshidrogenación para disminuir el contenido en hidrógeno ya que puede generar fenómenos no deseables de fragilización por hidrógeno. Pero esto se analizará más adelante en el ensayo de fragilización y re-fragilización por hidrógeno (apartado 4.4.1.1.2 de este trabajo de investigación).

En la tabla 48 se presentan además los resultados del análisis cuantitativo por EDS de los principales elementos del recubrimiento de Al depositado por MOCVD, ya comentados en el apartado 4.1.3.3 de este trabajo de investigación.

#### 4.2.3. Ensayos de validación de los recubrimientos protectores base Al

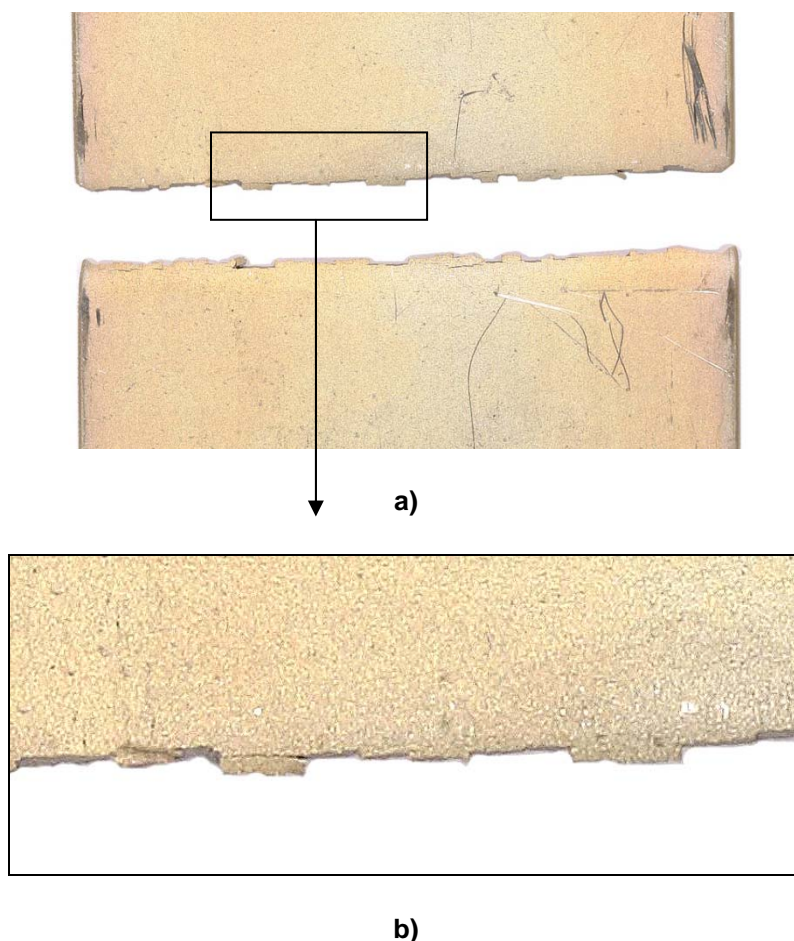
La última etapa de la investigación se centra en la evaluación de las propiedades de los recubrimientos protectores alternativos al Cd electrolítico con el fin de determinar su capacidad para el reemplazo de los recubrimientos de cadmio en su uso en componentes aeronáuticos realizando para ello una serie de ensayos a temperatura ambiente. Los mismos ensayos se han llevado a cabo sobre muestras cadmiadas a fin de establecer criterios comparativos.

A continuación se analizan los resultados de los ensayos realizados, descritos en el apartado 3.6.1. del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación: resistencia a la corrosión, compatibilidad galvánica y resistencia a fatiga, entre otros, así como resistencia a fluidos empleados en la industria aeronáutica y los riesgos de la fragilización por hidrógeno que pudiera resultar del proceso de deposición.

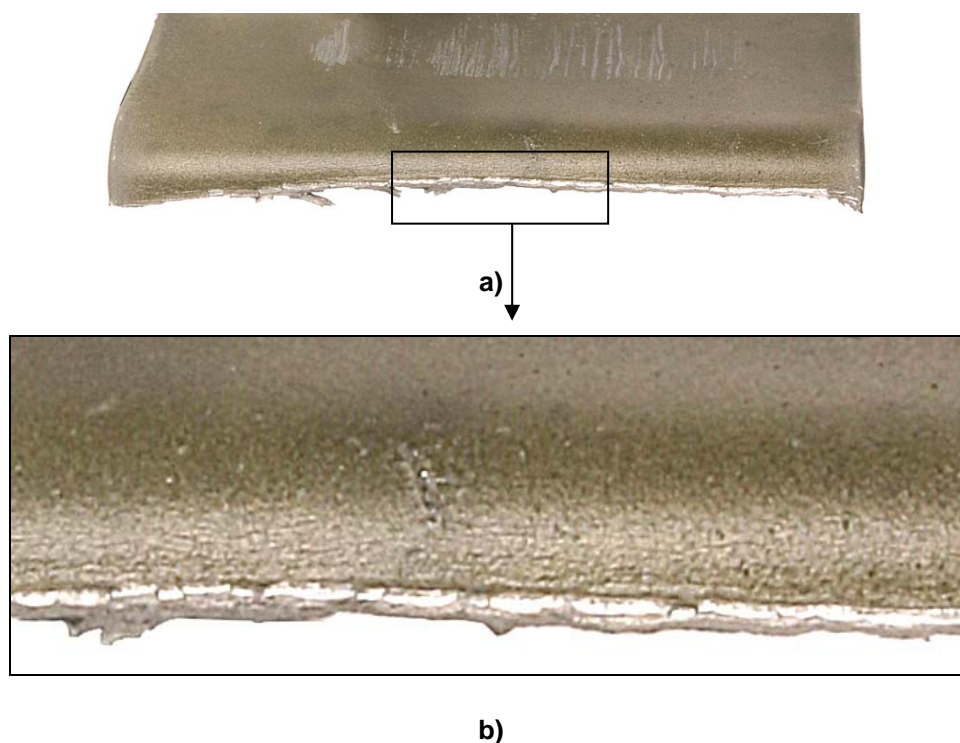
#### 4.2.3.1. Adherencia

La determinación de la adherencia del recubrimiento al sustrato se ha llevado a cabo siguiendo las indicaciones de la sección 3 de la norma ASTM B571 “*Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings*”<sup>160</sup>. En método empleado fue el ensayo de doblado (véase apartado 3.6.1.1 de este trabajo de investigación)

A continuación se muestran las fotografías de la zona de rotura de las muestras recubiertas y ensayadas. La figura 127 corresponde al recubrimiento de referencia de cadmio y la figura 128 al recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y sellante.



**Figura 127. a) Fotografía de la zona de rotura del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico sometido a ensayo de adherencia mediante doblado; b) detalle de la zona de rotura.**



**Figura 128. a) Fotografía de la zona de rotura del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante sometido a ensayo de adherencia mediante doblado; b) detalle de la zona de rotura.**

Tanto el recubrimiento de cadmio como su alternativa – recubrimiento de Al depositado por MOCVD y posterior aplicación del sellante – superan satisfactoriamente el ensayo de doblado según el criterio recogido en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>. Observando la zona de rotura de las probetas ensayadas a baja magnificación no se aprecia ni separación ni desprendimiento de ninguno de los recubrimientos. Además, raspando el recubrimiento en la zona de rotura con un útil afilado no se arranca el recubrimiento en ninguno de los dos casos.

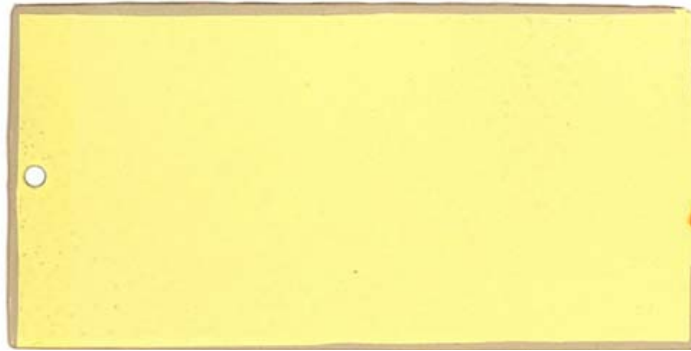
Por tanto se concluye que el recubrimiento alternativo al cadmio y su referencia, recubrimiento de cadmio, presentan excelente adherencia al sustrato pues ambos superan satisfactoriamente el ensayo de doblado.

#### 4.2.3.2. Compatibilidad con pinturas

La determinación de la compatibilidad con pinturas del recubrimiento se ha llevado a cabo con una imprimación **sin cromatos** –MIL-PRF-23377H Tipo 1 Clase N Epoxy

Primer– siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D3359 “*Standard test method for Measuring Adhesion by Tape Test*”<sup>161</sup>. El método empleado fue el ensayo de adherencia con cinta adhesiva en húmedo sin y con incisiones sobre las muestras recubiertas con cadmio electrolítico y Al por MOCVD y sellante y pintadas posteriormente con la imprimación sin cromatos (véase apartado 3.6.1.2 de este trabajo de investigación).

En las figuras 129 y 130 se pueden ver las probetas tras el ensayo en húmedo sin incisión. El resultado se clasifica como A4, sin arranque ni pelado de la imprimación, ni en la muestra de control de cadmio ni en la del recubrimiento de alternativo de Al y sellante. Por tanto el recubrimiento alternativo presenta el mismo excelente comportamiento que el de cadmio en cuanto a la buena adherencia de la imprimación en húmedo.



**Figura 129.** Fotografía del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico sometido a ensayo de compatibilidad con pinturas en húmedo.

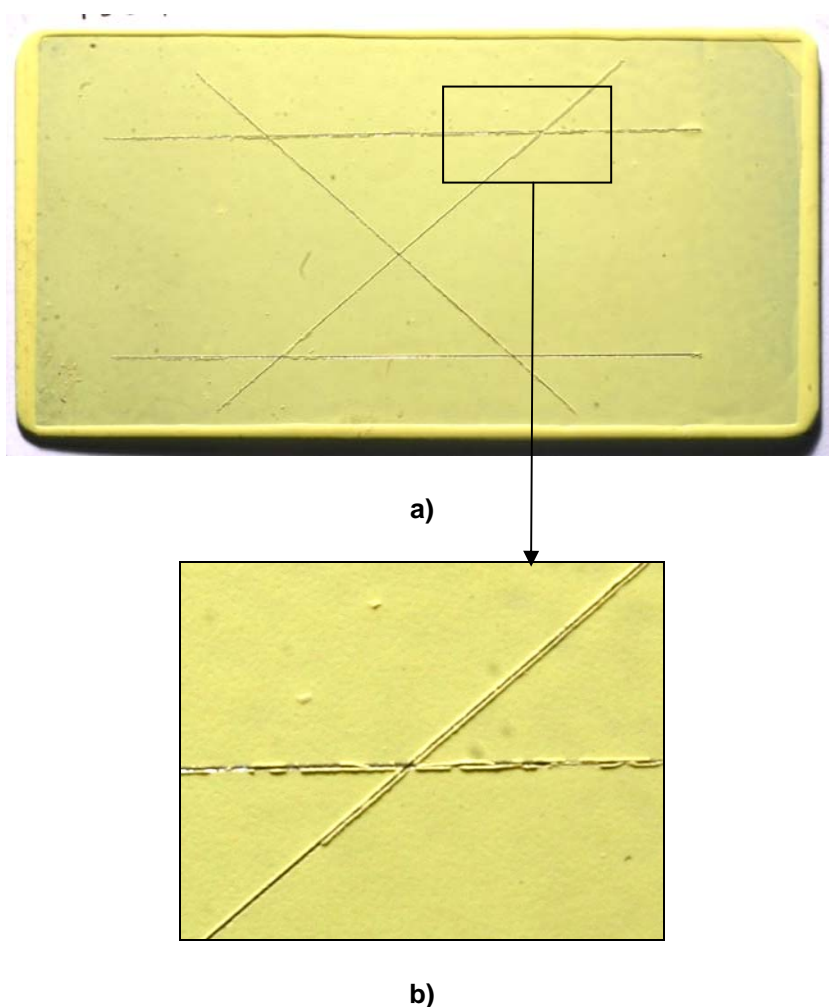


**Figura 130.** Fotografía del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante sometido a ensayo de compatibilidad con pinturas en húmedo.

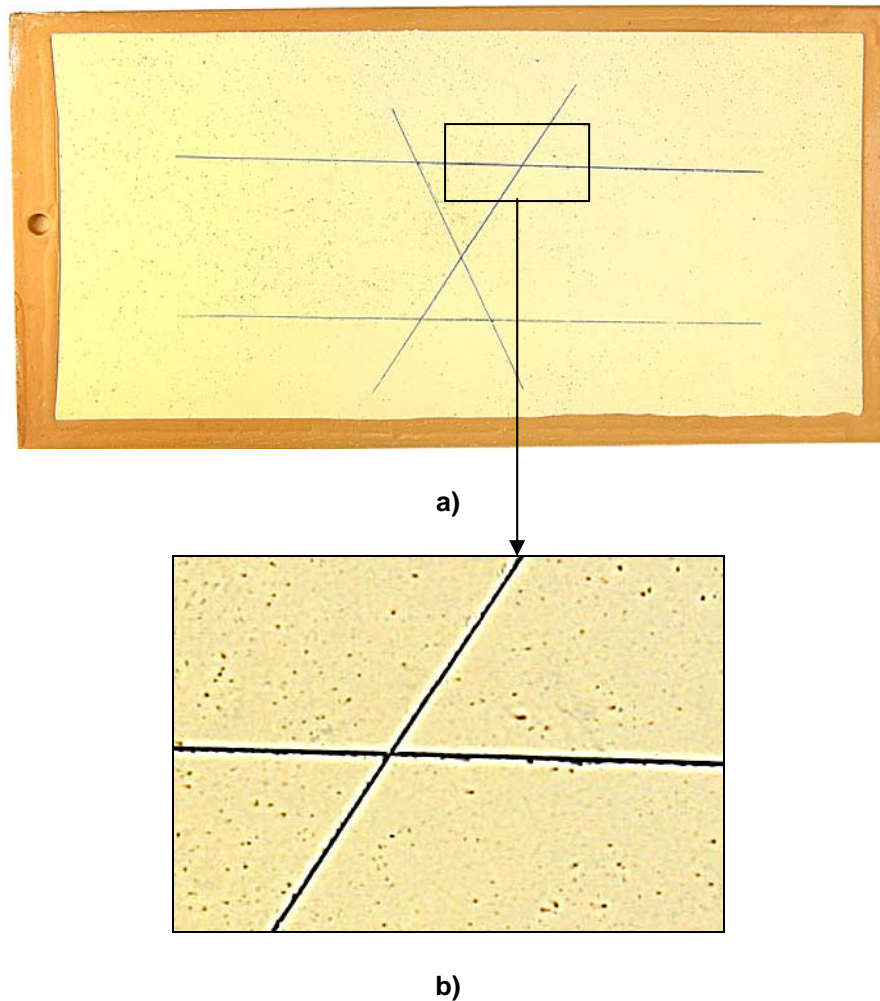


El mismo ensayo de adherencia en húmedo pero con incisiones presenta también excelente resultados clasificándose como AR5, sin arranque ni pelado, tanto para la muestra de control de cadmio (figura 131) como para la del recubriendo alternativo de Al y sellante (figura 132).

Como conclusión se obtiene que la adherencia en húmedo de la imprimación sin cromatos con el recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y sellante es excelente, igualable a la adherencia con el cadmio, incluso con presencia de arañazos o incisiones en la imprimación.



**Figura 131. a) Fotografía del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico sometido a ensayo de compatibilidad con pinturas en húmedo con incisiones; b) detalle de la zona de incisión.**



**Figura 132. a) Fotografía del sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante sometido a ensayo de compatibilidad con pinturas en húmedo con incisiones; b) detalle de la zona de incisión.**

#### 4.2.3.3. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina

Este es un ensayo fundamental que ha de superar el recubrimiento alternativo pues la principal cualidad del cadmio electrolítico es su excelente resistencia a la corrosión con la cual es difícil competir.

Para realizar este ensayo se ha seguido la norma más extendida ASTM B117 Normas Prácticas para la Operación de Aparatos de Niebla Salina<sup>162</sup> (véase apartado 3.6.1.3.)



y se han inspeccionado las probetas visualmente cada 24 horas registrándose el número de horas ensayo cuando la corrosión del recubrimiento se hace evidente (productos de corrosión blancos y/o negros) así como ampollamientos y/o desprendimiento del recubrimiento como indica la norma ASTM B537 "*Standard Practice for rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure*"<sup>163</sup>.

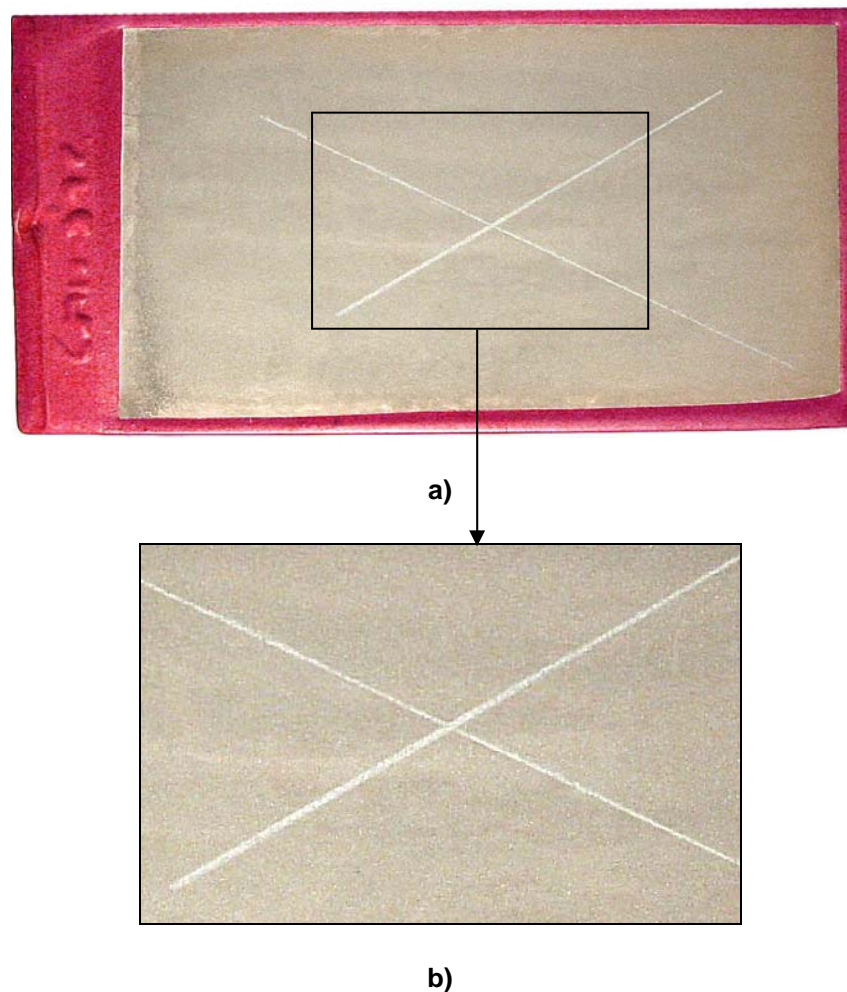
#### 4.2.3.3.1. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas con y sin incisión

Las muestras sometidas al ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina, tanto las de control de Cd electrolítico como las del recubrimiento alternativo de Al, no presentan evidencia de productos de corrosión rojos transcurrido el tiempo de exposición máximo de 1.000 h en la cámara de niebla salina (criterio de aceptación recogido en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>), ni siquiera en la zona con incisión. Por tanto las muestras de control como las del recubrimiento de Al y sellante superan satisfactoriamente el ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina.

En la figura 133 se observa la muestra de control de acero AISI 4340 recubierta con cadmio electrolítico tras 1.000 h en el interior de la cámara de niebla salina. No hay evidencia ni de corrosión parda en toda la superficie de la probeta, ni siquiera en las incisiones lo que confirma excelente la propiedad del cadmio resistencia frente a la corrosión.

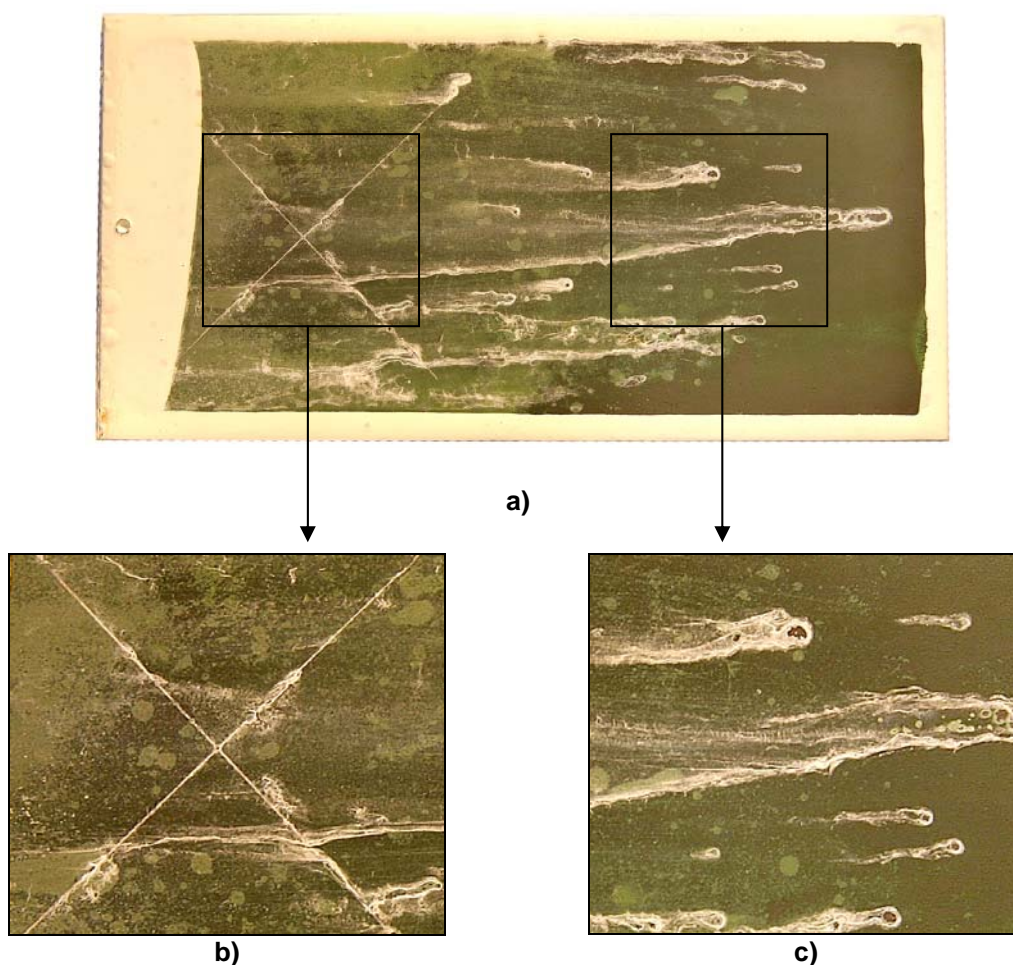
El recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y posterior aplicación de sellante también presenta muy buenas propiedades frente a la corrosión pues transcurridas 1.000 h en el interior de la cámara de niebla salina no presenta corrosión parda (figura 134), que sería indicativo de que existe corrosión en el sustrato de acero y por tanto de fallo del recubrimiento en la protección contra la corrosión.

No aparecen productos de corrosión parda en las incisiones, aunque sí que se observan productos de corrosión blanca en las incisiones (figura 134b) y en la zona sin incisiones (figura 134c) en forma de picaduras de color blanco de óxido de Al conocido como bayerita y que se ha identificado mediante DRX (figura 113) pero que no evolucionan a picaduras de corrosión parda. Estos productos de corrosión blanca son provenientes de la oxidación del aluminio del recubrimiento.



**Figura 133. a) Fotografía de la muestra de control de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico y posterior rallado tras 1.000 h en cámara de niebla salina; b) detalle de la zona de incisión.**

A partir de estos resultados se concluye que el recubrimiento alternativo de Al actúa como barrera protegiendo al sustrato frente al ambiente corrosivo y también actúa como material de sacrificio formando óxidos de aluminio proporcionando una protección catódica continua incluso cuando se ralla y se expone la superficie del material subyacente.

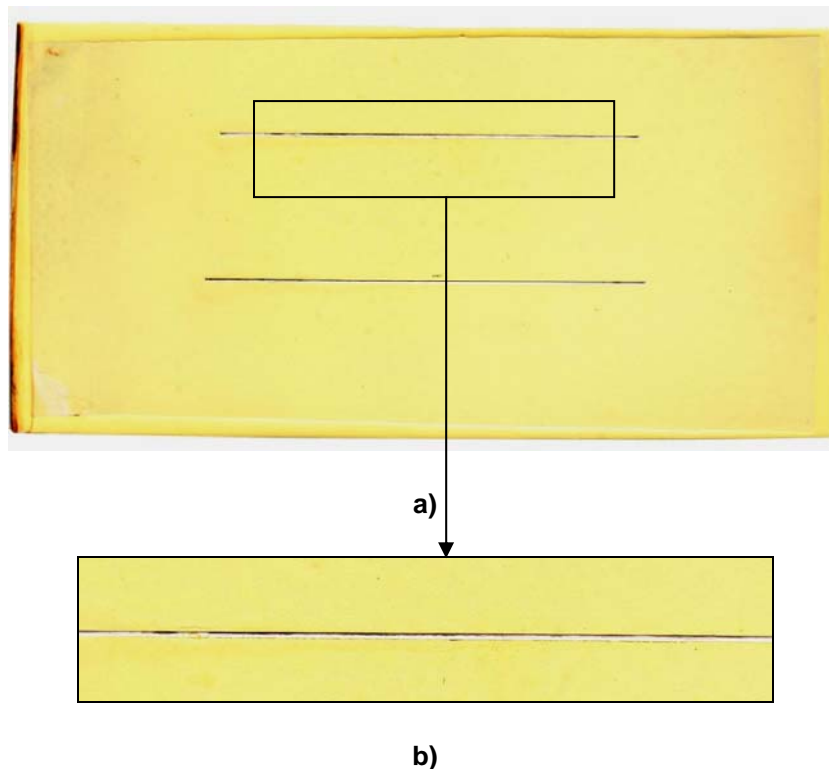


**Figura 134. a) Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante y rallado tras 1.000 h en cámara de niebla salina; b) detalle de la zona con incisión y c) detalle de la zona sin incisión.**

#### 4.2.3.3.2. Ensayo de resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina de probetas pintadas

En esta ocasión las muestras recubiertas, tanto la de control como la del recubrimiento alternativo, fueron pintadas con una imprimación **sin cromatos** –MIL-PRF-23377H Tipo 1 Clase N Epoxy Primer– y sometidas a rallado (véase apartado 3.6.1.3.2. del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación).

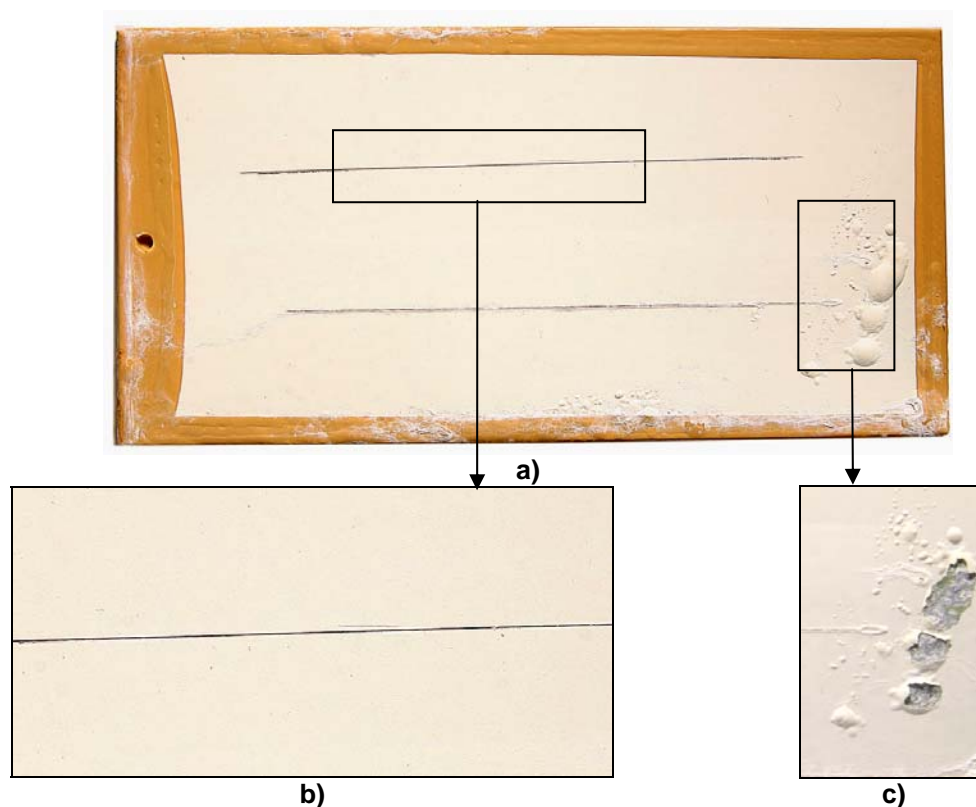
Ambos recubrimientos superaron con éxito el ensayo pues no hubo evidencias de corrosión del sustrato tras el tiempo de exposición máximo de 3.000 horas (criterio de aceptación recogido en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>) pues no aparecieron productos de corrosión rojos ni siquiera en las zonas de incisión (figuras 135b y 135c).



**Figura 135. a) Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico y posterior aplicación de imprimación sin cromatos y rallado tras 3.000 h en cámara de niebla salina: b) detalle una de las zonas de incisión.**

En el recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y capa superior de sellante aparecieron ampollas en una zona de la probeta sin incisión (figura 136a). Para determinar si las ampollas eran debidas a problemas de corrosión del sustrato, se eliminó la imprimación de esta zona de con ampollas (figura 136c). Se determinó que no había problema de corrosión puesto que no se observó evidencias de corrosión parda bajo la imprimación. Por tanto este problema de ampollamiento no invalidó el ensayo de corrosión en cámara de niebla salina aunque sí pudo evidenciar problemas de adherencia de la imprimación al recubrimiento, pero que finalmente no fue tal debido a que el recubrimiento alternativo al cadmio sí superó el ensayo de adherencia de la imprimación (véase apartado anterior 4.1.1.2).

El recubrimiento alternativo de Al y sellante supera la resistencia a corrosión en cámara de niebla salina con la imprimación sin cromatos, a pesar de desarrollar ampollas en la imprimación, ya que supera las 3.000 h en el interior de la cámara de niebla salina sin ninguna evidencia de productos de corrosión rojos ni siquiera en las ampollas.



**Figura 136. Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y sellante y posterior aplicación de imprimación sin cromatos y rallado tras 3.000 h en cámara de niebla salina; b) detalle de una de las zonas de incisiones y c) detalle de la zona bajo las ampollas.**

#### 4.2.3.4. Ensayo de resistencia a la humedad

Además de determinar la resistencia a la corrosión mediante el ensayo de cámara de niebla salina, también se estudió la resistencia a la acción corrosiva de la humedad sometiendo a las muestras de control y a las muestras con el recubrimiento alternativo a 10 ciclos, de 24 h cada uno, una humedad constante de 95% (véase apartado 3.6.1.4 del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación).

A continuación se muestran las fotografías de las muestras tras los 10 ciclos de ensayo, o lo que es lo mismo, 240 h (figuras 137 y 138).

La muestra de control de Cd electrolítico presenta una mancha oscura tras el ensayo (figura 137) mientras que la muestra con el recubrimiento alternativo de Al por MOCVD y sellante no presenta ninguna alteración del recubrimiento (figura 138) (criterio de aceptación recogido en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>), lo cual

reafirma que el recubrimiento alternativo presenta una excelente propiedad de barrera frente a ambientes corrosivos.



**Figura 137.** Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierta con Cd electrolítico sometido a 10 ciclos en el ensayo de resistencia a la humedad.



**Figura 138.** Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierta con Al por MOCVD y posterior sellante sometido a 10 ciclos en el ensayo de resistencia a la humedad.

#### 4.2.3.5. Ensayo de corrosión por inmersión en líquidos

Con el fin de estudiar el efecto que producen los fluidos empleados en la industria aeronáutica sobre los recubrimientos alternativos a los de cadmio se han llevado a cabo ensayos de inmersión en líquidos de las muestras de control de Cd y las muestras del recubrimiento alternativo de Al siguiendo la norma ASTM F483 “*Standard test method for total immersion corrosion for aircraft maintenance chemicals*”<sup>165</sup>.

Los fluidos que se han estudiado en este ensayo han sido los siguientes<sup>159</sup>:

- Aceite lubricante (MIL-L-23699)
- Combustible JP8 (MIL-PRF-5624)
- Fluido Hidráulico resistente al fuego (Skydrol LD-4)
- Fluido Hidráulico resistente al fuego (Skydrol 500 B4)
- Fluido Hidráulico (MIL-PRF-87257)
- Fluido desengrasante (PD-680 Tipo II)
- Fluido anticongelante (propilenglicol)
- Fluido decapante (Turco 6017)

El efecto de la exposición de las muestras de control y del candidato alternativo al Cd electrolítico a esta serie de fluidos se evaluó mediante la pérdida o ganancia de peso de las muestras tras en ensayo y mediante la inspección visual en busca de decoloración y/o corrosión en la probeta.

En la gráfica de la figura 139 se representan las variaciones de peso por unidad de superficie de las muestras de control de Cd electrolítico y del recubrimiento alternativo de Al por MOCVD y sellante para cada fluido. En general, ambos recubrimientos se comportan de la misma manera antes estos fluidos, ambos tienden a perder peso en todos los fluidos, especialmente en el fluido decapante, excepto en los fluidos hidráulicos en los que se observa una ganancia de peso tanto en el Cd como en el Al. Se observa también cómo el recubrimiento de Cd sufre mayores variaciones de peso que el recubrimiento alternativo de Al, aunque ambos recubrimientos presentan variaciones de peso por debajo de  $0,0002 \text{ g/cm}^2$  tal y como se especifica en “*MIL-H-6083 Hydraulic Fluid, Petroleum Base, for preservation and operation*”<sup>190</sup>.

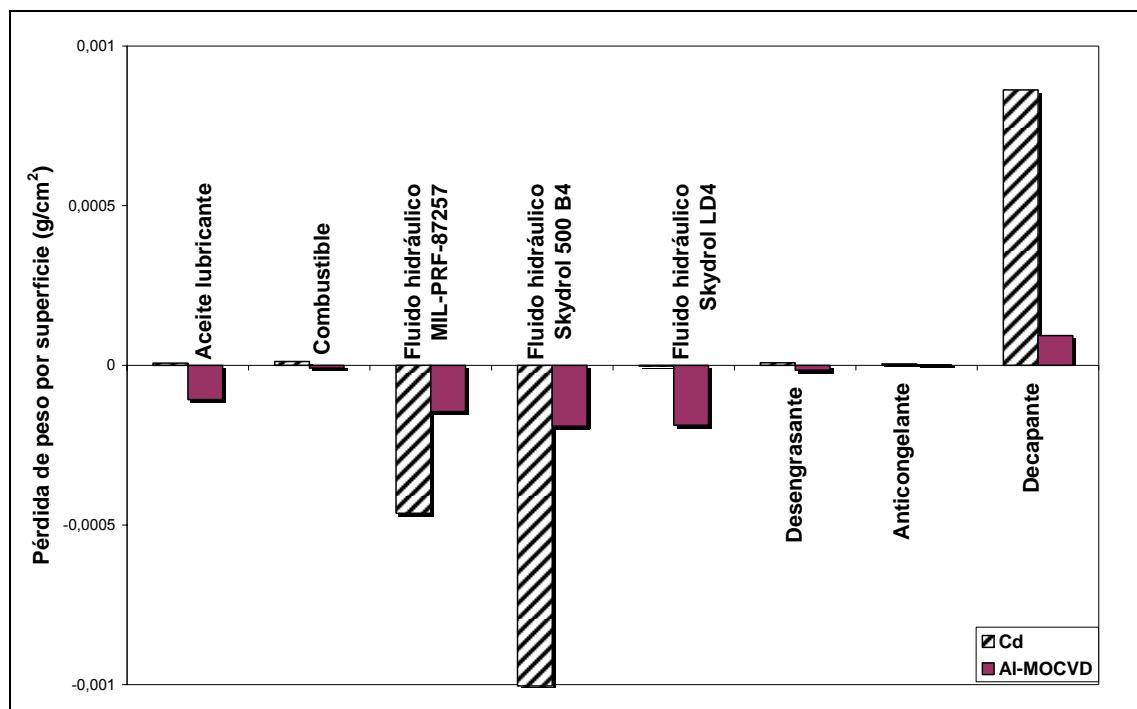
Como ya se ha dicho, la mayor variación de peso, en forma de ganancia de peso, se da sobre todo en los fluidos hidráulicos, los cuales son fluidos orgánicos, por lo que se



van a evaluar en mayor detalle. De ellos el más agresivo resultó ser el Skydrol 500B-4 y sea empleado en componentes cuyos su elevados pesos no son importantes. Es un fluido de densidad estándar que se caracteriza porque los vapores que desprende son mucho menos irritantes que aquellos que desprenden los fluidos de baja densidad, haciéndolo más agradable en el trabajo.

El fluido hidráulico con el que la pérdida de peso en el ensayo fue menor resultó ser el Skydrol LD-4, un fluido de densidad bajo basado en el tributilo de fosfato. Su densidad baja lo hace una opción popular para componentes del avión donde es importante minimizar el peso de la pieza y así reducir el consumo de combustible. Skydrol LD-4 se ha empleado por todo el mundo desde 1978 con unos resultados de funcionamiento excepcionales.

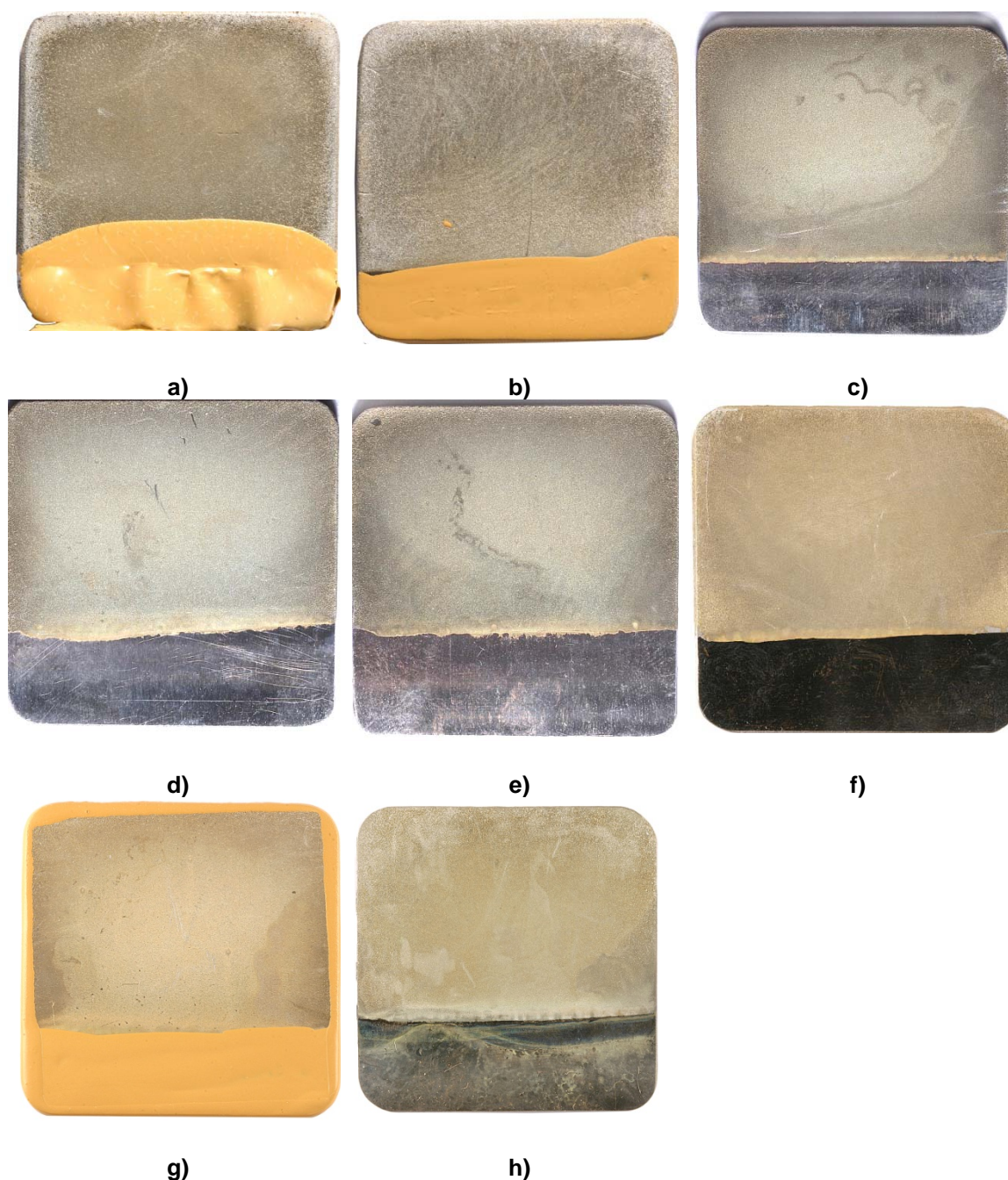
La pérdida de peso en el fluido hidráulico MIL-PRF-87257 es superior a la del Skydrol LD4 aunque la mitad que en el Skydrol 500B. Se trata de un hidrocarburo sintético de base aceitosa y aditivos por lo que tiene un color rojizo. Es resistente al fuego y se emplea para componentes aeronáuticos que requieren manipulación a baja temperatura y en sistemas hidráulicos de los misiles.



**Figura 139.** Gráfico de variación de peso por unidad de superficie ( $\text{g/cm}^2$ ) respecto a cada fluido tras 168 h en inmersión para las muestras de control recubiertas con Cd electrolítico y las muestras alternativas recubiertas con Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante.

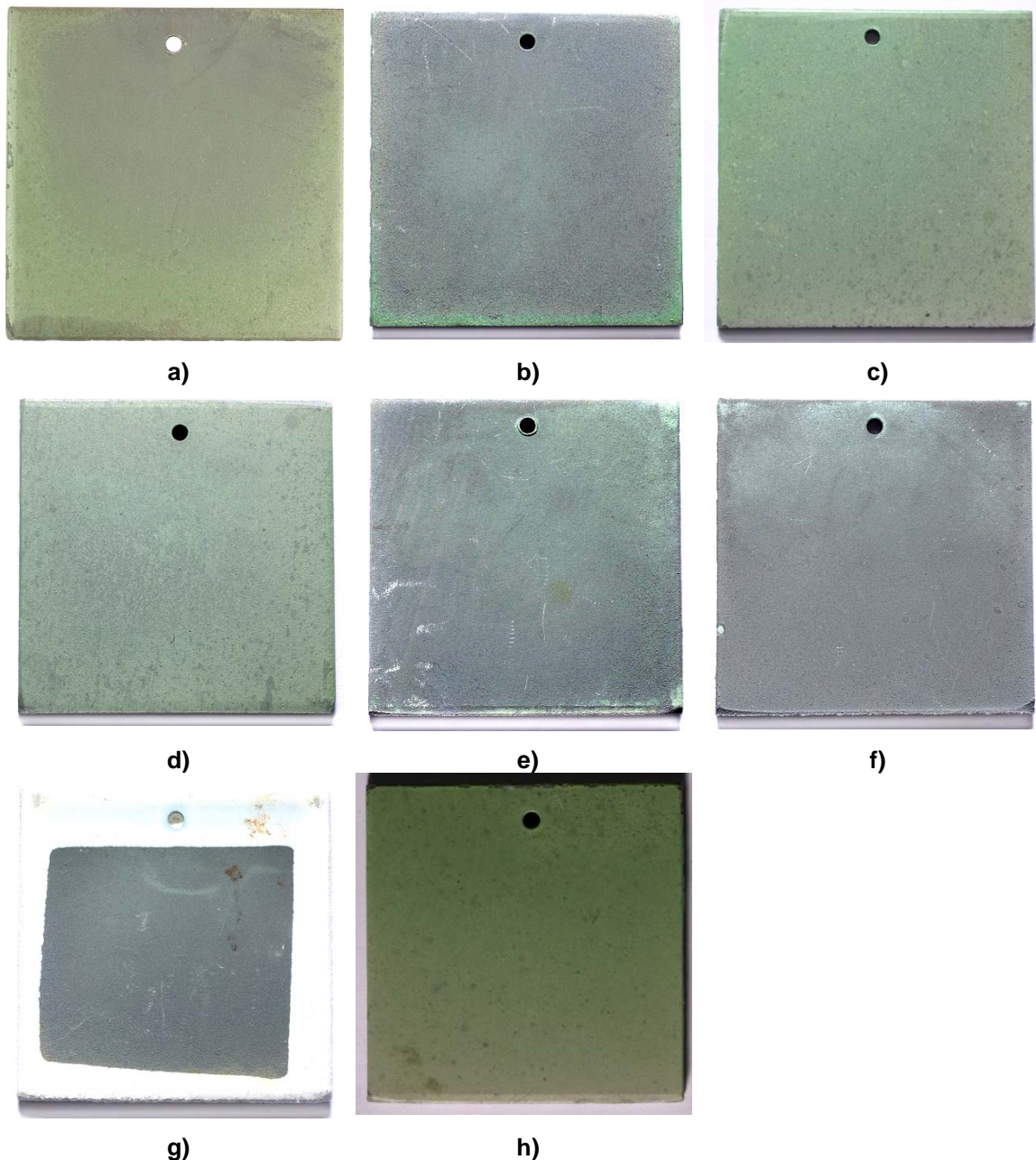


Otro fluido que llama la atención por el resultado de la elevada pérdida de peso de las muestras de control que se sometieron a su inmersión, es el decapante TURCO 6017. El resultado del ensayo es lógico puesto que se trata de un decapante, de color marrón oscuro y viscoso formulado para quitar epoxis, poliuretanos, selladores y otras capas orgánicas de aleaciones ferrosas y no ferrosas.



**Figura 140. Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrofítico sometido a ensayo de inmersión en líquidos durante 168h: a) fluido hidráulico resistente al fuego (Skydrol 500 B4); b) fluido hidráulico (MIL-PRF-87257); c) aceite lubricante (MIL-L-23699); d) combustible JP8 (MIL-PRF-5624); e) fluido hidráulico resistente al fuego (Skydrol LD-4); f) fluido desengrasante (PD-680 Tipo II); g) fluido anticongelante (etilenglicol) y h) fluido decapante (Turco 6017).**

En las figuras 140 y 141 se muestran las fotografías de las probetas tras 168 h en inmersión en cada fluido de la lista anterior. Se ha realizado una inspección visual a baja magnificación en busca de decoloraciones y corrosión apreciables para establecer la tasa de corrosión que indique el grado de severidad del proceso de acuerdo con los criterios establecidos en la norma ASTM F1110<sup>166</sup>.



**Figura 141. Fotografía de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante sometido a ensayo de inmersión en líquidos durante 168h: a) fluido hidráulico resistente al fuego (Skydrol 500 B-4); b) fluido hidráulico (MIL-PRF-87257); c) aceite lubricante (MIL-L-23699); d) combustible JP8 (MIL-PRF-5624); e) fluido hidráulico resistente al fuego (Skydrol LD-4); f) fluido desengrasante (PD-680 Tipo II); g) fluido anticongelante (etilenglicol) y h) fluido decapante (Turco 6017).**

Todas las muestras de control de Cd electrolítico superan el ensayo de inmersión en fluidos con la calificación 0 –sin decoloración apreciable ni corrosión visible, de acuerdo con la norma ASTM F1110 – (figuras 140a - 140g) excepto las que se ensayaron con el fluido decapante Turco 6017 que obtuvieron una cualificación de 4 – corrosión y/o decoloración en más de un 25 % de la superficie y/o presencia de picaduras, de acuerdo con la norma ASTM F1110– porque se observó una coloración verdosa en toda la superficie de la probeta (figura 1.286 h).

Ninguna de las muestras con el recubrimiento alternativo de Al y sellante, ni siquiera las muestras sometidas a inmersión en el fluido decapante, presentan decoloración apreciable ni corrosión visible por lo que tiene la calificación de 0 – sin decoloración apreciable ni corrosión visible, de acuerdo con la norma ASTM F1110 – (figuras 141a - 141h). La diferente coloración verdosa que presentan las probetas se debe a la aplicación del sellante que el cual toma diferentes tonalidades y también a la luz de la lámpara de fotografía, pero en ningún caso al efecto del fluido en que se ha realizado la inmersión de la muestra.

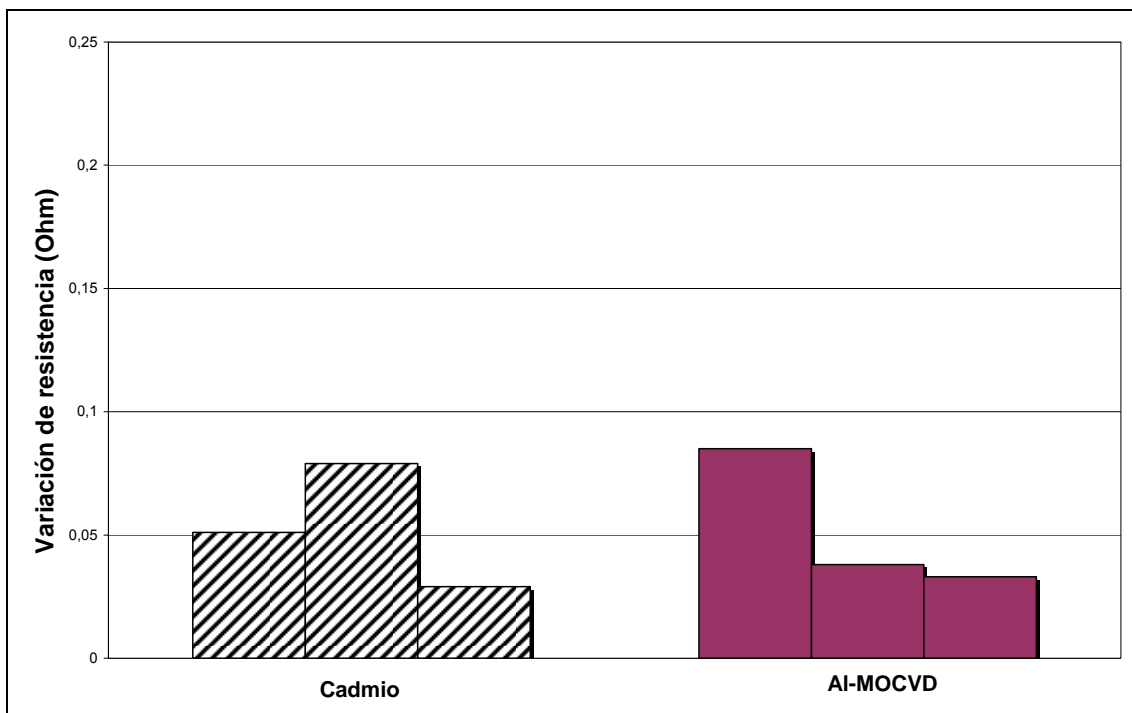
Como conclusión de este ensayo se obtiene que el recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y posterior sellante, supera el ensayo de inmersión en los fluidos ensayados de interés en la industria aeronáutica, presentando incluso mejor resultados que las propias muestras de control en cuanto a pérdida de peso y a apariencia.

#### 4.2.3.6. Ensayo de corrosión galvánica

En este ensayo se ha estudiado la compatibilidad galvánica entre el recubrimiento alternativo al cadmio y las aleaciones de aluminio empleadas en la industria aeronáutica y se ha comparado con la compatibilidad galvánica entre las muestras de control de Cd electrolítico y las aleaciones de aluminio. Para ello el sistema diseñado para este ensayo se sometió a exposición en cámara de niebla salina y niebla salina acética durante 168 h y 336 h respectivamente (véase apartado 3.6.1.6 del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación).

## 4.2.3.6.1. Muestras ensayadas en 168 h en la cámara de niebla salina

La variación de la resistencia eléctrica medida entre la incisión realizada sobre la arandela recubierta y el bloque se muestra en las gráficas de la figura 142. En dicha gráfica se puede observar el resultado obtenido para tres arandelas de control y tres arandelas con el recubrimiento alternativo tras la niebla salina. Se observa cómo dicha variación de la resistencia eléctrica fue similar para las muestras cadmiadas y las muestras con el recubrimiento alternativo, además presentando valores muy pequeños, del orden de décimas de ohmios, siempre menores a  $0,1 \Omega$  (véase valores en figuras 143 y 145). Por tanto, a falta de evaluar visualmente las muestras ensayadas, parece que existe compatibilidad entre el recubrimiento alternativo y la aleación de Al con al que está fabricado el bloque del ensayo.



**Figura 142.** Gráfico de variación de resistencia eléctrica en  $\Omega$  entre la arandela y el bloque de ensayo tras 168 h en la cámara de niebla salina en el ensayo de corrosión galvánica para tres muestras de control recubiertas con Cd electrolítico y tres muestras alternativas recubiertas con Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante.

Además de medir la variación de la resistencia eléctrica entre la arandela y el bloque, se desmontó el sistema ensayado para inspeccionarlo visualmente en busca de



cualquier producto de corrosión que pudiera aparecer alrededor de la arandela de ensayo.

En el caso de las tres muestras de control de Cd electrolítico, tras 168 h en la cámara de niebla salina (figura 143), se observa que el bloque prácticamente no presenta productos de corrosión blancos. Bajo la arandela, en la zona en contacto con el bloque del ensayo, hay picaduras de corrosión negras y productos de corrosión blancos pero obsérvese que el aspecto pardo que presenta la arandela no es de productos de corrosión rojos sino de la coloración dorada del Cd electrolítico.



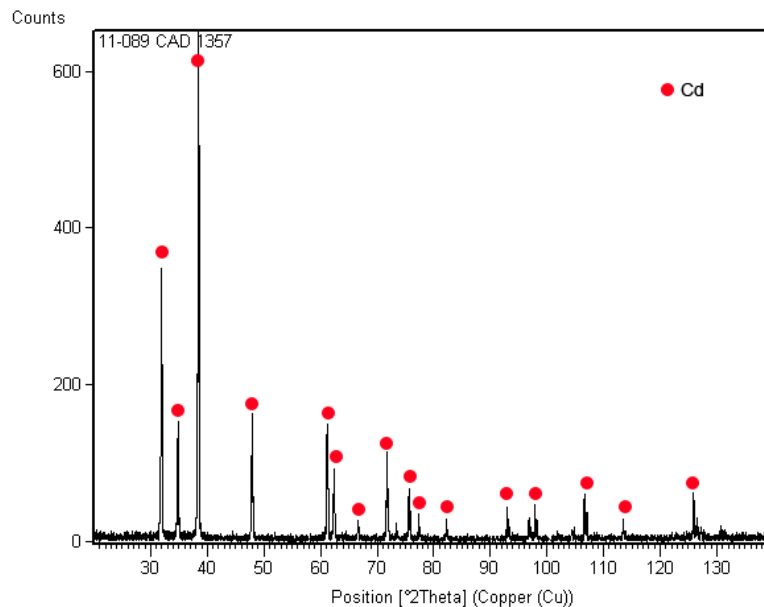
0,051 $\Omega$	0,079 $\Omega$	0,029 $\Omega$
----------------	----------------	----------------

**Figura 143. Fotografías del montaje y de las muestras de control de sustrato acero AISI 4340 recubiertas con Cd electrolítico (zona en contacto con el bloque del ensayo) y medidas de variación de la resistencia eléctrica en  $\Omega$  tras 168 h en cámara de niebla salina en el ensayo de resistencia a corrosión galvánica.**

Se realizó un análisis de DRX para determinar si los productos observados se correspondían a óxidos. Dicho análisis concluyó únicamente con la presencia de cadmio hexavalente, sin evidencias de ningún tipo de óxido de cadmio ni de hierro (figura 144). No hay por tanto certeza de que la corrosión encontrada bajo las arandelas se haya producido por un par galvánico Cd-Al debido a que las medidas de la variación de la resistencia eléctrica entre la arandela recubierta con Cd y el bloque de aleación de Al son muy pequeñas, causadas por los productos de corrosión introducidos bajo la arandela que provocan una pequeña disminución de la conductividad eléctrica.

En el caso de las muestras con el recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y sellante, tras 168 h en la cámara de niebla salina (figura 145), aunque sí se observaron productos de corrosión blancos por todo el montaje, sobre todo debajo de

la tuerca, entre la tuerca y la arandela metálica y bajo de la cabeza del tornillo, no existe corrosión blanca ni en el bloque ni en el reverso de la arandela de ensayo (zona que está en contacto con el bloque de ensayo).

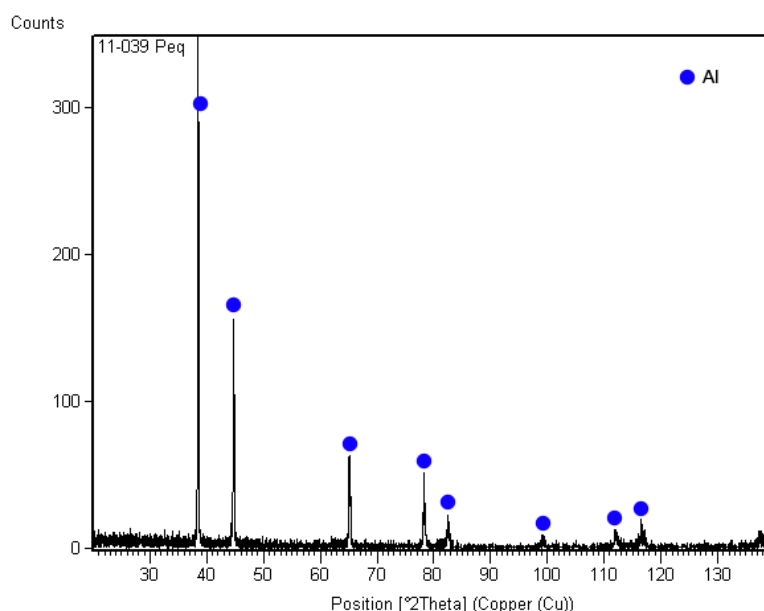


**Figura 144.** Análisis por DRX de la superficie de una de las arandelas de referencia del ensayo de corrosión galvánica recubierta con Cd electrolítico tras 168 h en la cámara de niebla salina.



**Figura 145.** Fotografías del montaje y de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante (zona en contacto con el bloque del ensayo), y medidas de variación de la resistencia eléctrica en  $\Omega$  tras 168 h en cámara de niebla salina en el ensayo de resistencia a corrosión galvánica.

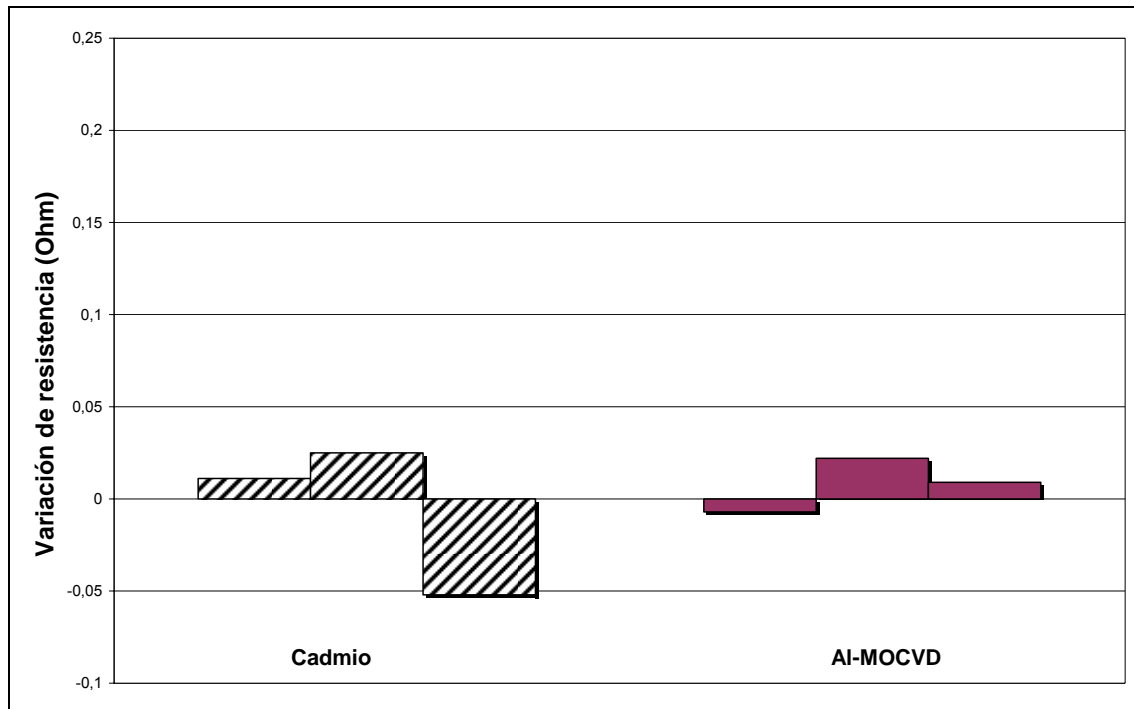
En el análisis de la muestra por DRX (figura 146) demuestra que no hay óxidos de aluminio ni de hierro, únicamente aluminio cúbico proveniente del recubrimiento. Por tanto no hay evidencias de corrosión producida por un par galvánico, lo cual concuerda con los resultados de las medidas de resistencia eléctrica (figura 145).



**Figura 146. Análisis por DRX de la superficie de una de las arandelas del ensayo de corrosión galvanica recubierta con Al por MOCVD y sellante Aseal 598 tras 168 h en la cámara de niebla salina.**

#### 4.2.3.6.2. Muestras ensayadas en 336 en la cámara de niebla salina acética

Se procedió de la misma manera para la inspección visual de las muestras de control y con el recubrimiento alternativo sometidas a 336 h en la cámara de niebla salina acética. Se midió y representó gráficamente (figura 147) la variación de la resistencia eléctrica medida entre la incisión realizada sobre la arandela recubierta y el bloque resultando dicha variación similar tanto para las muestras cadmiadas como para las muestras con el recubrimiento alternativo,

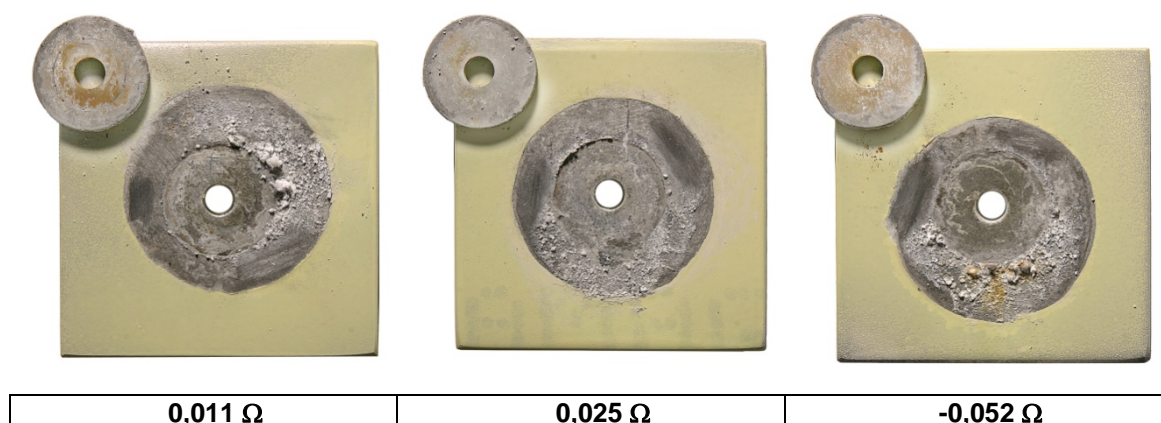


**Figura 147.** Gráfico de variación de resistencia eléctrica en  $\Omega$  entre la arandela y el bloque de ensayo tras 336 h en la cámara de niebla salina acética en el ensayo de corrosión galvánica para tres muestras de control recubiertas con Cd electrolítico y tres muestras alternativas recubiertas con Al por MOCVD y posterior aplicación del sellante.

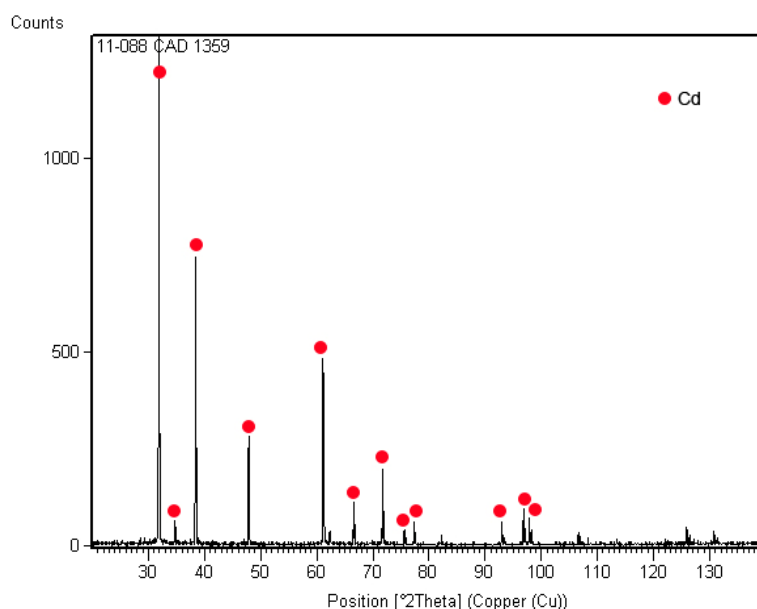
En la inspección visual de las muestras con Cd electrolítico (figura 152), se observó en el reverso de las tres arandelas (cara que está en contacto con el bloque) un cambio de coloración y parecía que había presencia productos de corrosión blancos, mientras que sobre el bloque se hallaron abundantes productos de corrosión blancos tanto debajo de la arandela como en la superficie expuesta. Por otro lado la conductividad entre la arandela y el bloque varió poco y se mantuvo bastante constante en las tres muestras (figuras 145 y 148).

Se procedió a analizar por DRX (figura 149) el reverso de la arandela (zona en contacto con el bloque) detectándose únicamente cadmio hexavalente, ningún óxido de cadmio ni de hierro, lo cual significa que no hay evidencias de corrosión producida por un par galvánico, resultado que concuerda con las medidas de de resistencia eléctrica.





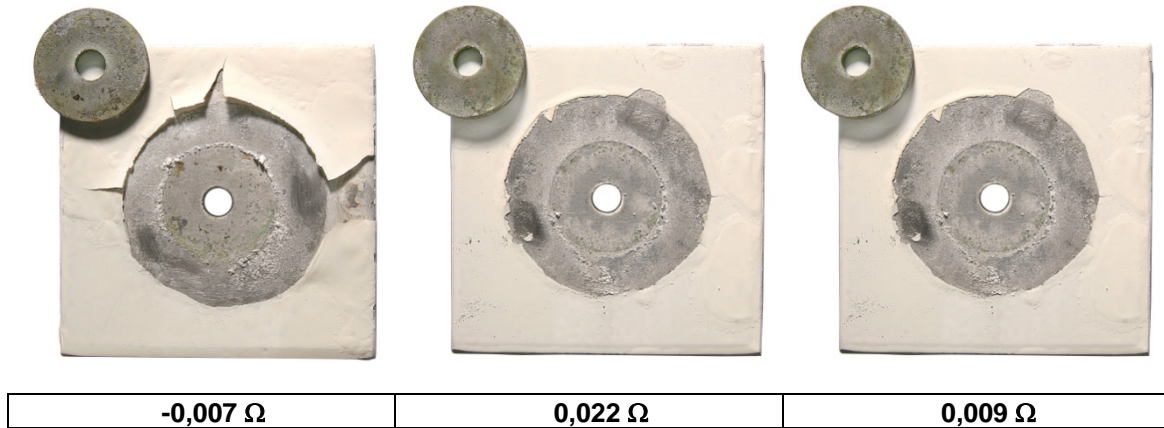
**Figura 149. Fotografías del montaje y de las muestras de control de sustrato acero AISI 4340 recubiertas con Cd electrolítico y medidas de variación de la resistencia eléctrica en  $\Omega$  tras 360 h en cámara de niebla salina acética en el ensayo de resistencia a corrosión galvánica.**



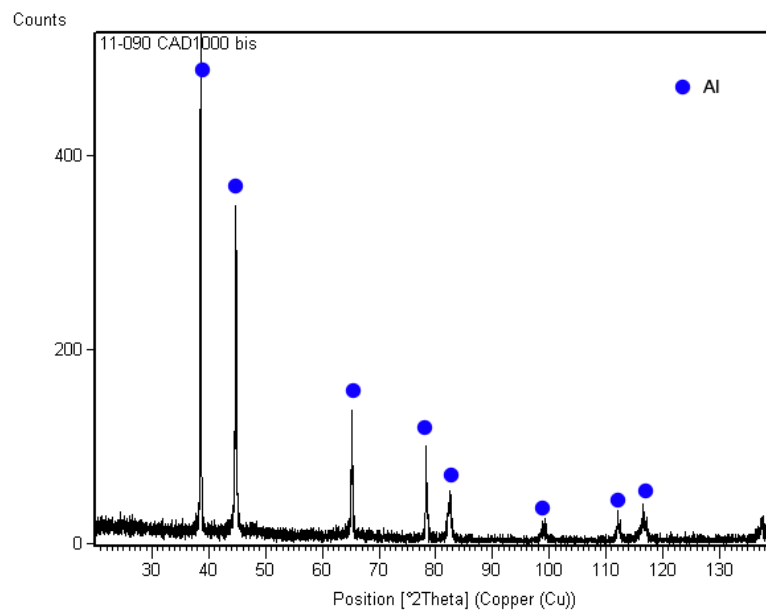
**Figura 149. Análisis por DRX de la superficie de una de las arandelas de referencia del ensayo de corrosión galvánica recubierta con Cd electrolítico tras 336 h en la cámara de niebla salina acética.**

Las muestras con el recubrimiento alternativo y tras 336 h en la cámara de niebla salina acética (figura 150) presentaron una leve pérdida de recubrimiento que se quedó adherido al bloque y manchas oscuras pero en ningún caso productos de corrosión rojos aunque sí se observó un leve cambio de color en la arandela. El análisis por DRX del reverso de la arandela confirmó lo observado visualmente, que no

hay ni óxidos de hierro ni de aluminio, únicamente Al cúbico del recubrimiento (figura 151).



**Figura 150.** Fotografías del montaje y de la muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante, y medidas de variación de la resistencia eléctrica en  $\Omega$  tras 360 h en cámara de niebla salina acética en el ensayo de resistencia a corrosión galvánica.



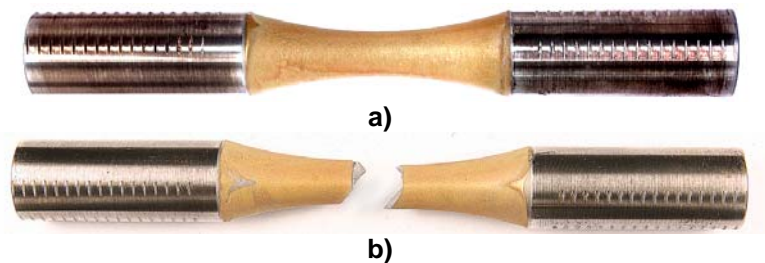
**Figura 151.** Análisis por DRX de la superficie de una de las arandelas del ensayo de corrosión galvánica recubierta con Al por MOCVD y sellante Alseal 598 tras 336 h en la cámara de niebla salina acética

Tras analizar los resultados de este ensayo se puede decir que el recubrimiento alternativo de Al se comporta al menos como el recubrimiento de Cd electrolítico, no se aprecia que se origine un par galvánico entre el recubrimiento y la aleación de Al.

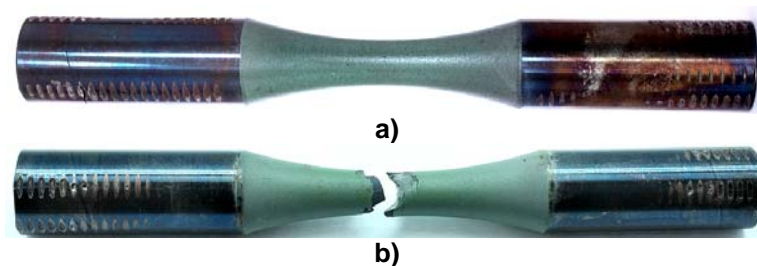
#### 4.2.3.7. Ensayo de fatiga axial

Se sometió al recubrimiento alternativo al Cd a un ensayo de fatiga axial, al igual que las muestras de control con Cd electrolítico, ya que las piezas recubiertas son susceptibles a la fatiga por cargas cíclicas por lo que puede conducir al fallo del elemento estructural en cuestión, situación muy crítica en la industria aeronáutica.

El ensayo se ha realizado siguiendo la norma ASTM E466 "*Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue of Metallic Materials*"<sup>169</sup> (véase apartado 3.6.1.7 del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación) para dar lugar a las curvas S-N. La condición de parada del ensayo fue la rotura de la probeta o 5.000.000 ciclos sin romper. En las figuras 152 y 153 se muestran las fotografías de una probeta antes y después del ensayo de fatiga axial para el Cd electrolítico y el recubrimiento alternativo de Al.



**Figura 152.** Fotografías de una muestra de control de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico a) antes de ensayar y b) después de ensayar en ensayo de fatiga axial.



**Figura 153.** Fotografías de una muestra de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante a) antes de ensayar y b) después de ensayar en ensayo de fatiga axial.

Antes de proceder al ensayo se anotó el diámetro ( $\varnothing$ ) por la zona más estrecha de las probetas recubiertas y de material base, así como las medidas de rugosidad superficial ( $R_a$ ) que se recogen (véanse tablas 49 a 51). La rugosidad media para el material base resultó  $R_a = 0,65 \mu\text{m}$ , mientras que para el Cd electrolítico y el recubrimiento alternativo fue mucho más elevada,  $2,8 \mu\text{m}$  y  $1,2 \mu\text{m}$  respectivamente.

MATERIAL BASE ACERO AISI 4340					
Probeta	Esfuerzo (MPa) c/recubr.	$\varnothing$ s/rec. (mm)	Rugosidad, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Ciclos	Observaciones
A00S27	790	6,331	0,705	208.878	
A00S04		6,327	0,724	125.603	
A00S06		6,340	0,719	117.614	
A00S25		6,329	0,695	116.860	
A00S26		6,324	0,740	82.096	
A00S05		6,343	0,675	51.873	
A00S24	750	6,320	0,680	620.442	Rota por cabeza
A00S23		6,324	0,755	426.890	
A00S22		6,327	0,645	366.611	
A00S19		6,329	0,762	84.750	
A00S20		6,340	0,729	81.875	
A00S21		6,327	0,755	29.659	
A00S14	710	6,326	0,399	5.000.000	No rota
A00S15		6,326	0,765	1.818.331	
A00S13		6,331	0,791	758.761	
A00S18		6,314	0,666	414.790	
A00S17		6,337	0,375	219.038	
A00S16		6,341	0,441	91.884	
A00S07	670	6,314	0,803	2.566.855	Rota por cabeza
A00S12		6,332	0,397	2.056.283	Rota por cabeza
A00S11		6,334	0,529	2.047.280	Rota por cabeza
A00S10		6,332	0,528	1.728.184	Rota por cabeza
A00S09		6,344	0,331	1.432.803	
A00S08		6,316	0,542	237.516	

**Tabla 49. Tabla con datos de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial del material base acero AISI 4340 sin recubrir.**

4340 CON Cd ELECTROLÍTICO					
Probeta	Esfuerzo (MPa) c/recubr.	Ø c/rec. (mm)	Rugosidad, Ra (µm)	Ciclos	Observaciones
A20S07	750	6,376	0,8916	76.854	
A20S08		6,378	1,2996	64.671	
A20S09		6,377	0,9511	62.087	
A20S10		6,374	1,1954	64.780	
A20S11		6,379	1,0281	46.365	
A20S12		6,376	1,3406	56.004	
A20S01	710	6,384	1,2009	86.923	
A20S02		6,381	1,5015	66.280	
A20S03		6,371	1,1279	40.173	
A20S04		6,376	1,3821	53.386	
A20S05		6,375	1,0628	68.188	
A20S06		6,384	1,0633	68.836	
A20S25	670	6,374	0,8022	103.297	
A20S26		6,377	0,9754	500.112	
A20S27		6,378	1,3001	271.011	
A20S28		6,372	1,3017	86.361	
A20S29		6,378	1,7088	48.248	
A20S30		6,376	1,4611	5.000.000	No rota
A20S13	630	6,375	0,9251	150.157	
A20S14		6,379	1,1036	153.467	
A20S15		6,373	1,0575	5.000.000	No rota
A20S16		6,377	1,1048	1.052.811	
A20S17		6,375	1,1142	251.065	
A20S18		6,376	1,3503	83.838	
A20S19	510	6,382	1,3032	5.000.000	No rota
A20S20		6,371	1,2140	5.000.000	No rota
A20S21		6,374	1,1767	5.000.000	No rota
A20S22		6,372	1,0425	5.000.000	No rota
A20S23		6,373	1,2178	213.841	
A20S24		6,378	1,0651	141.890	

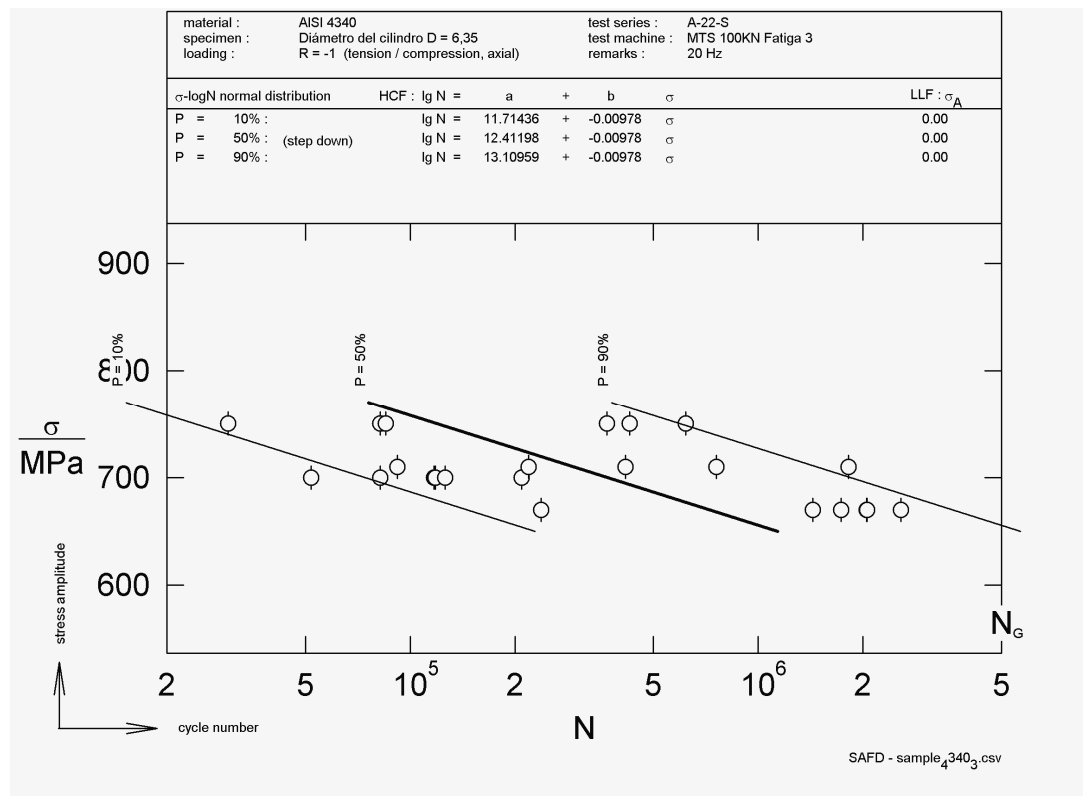
**Tabla 50.** Tabla con datos de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial de las muestras de control de acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico.

4340 CON Al-MOCVD + SELLANTE					
Probeta	Esfuerzo (MPa) c/recubr.	Ø c/rec. (mm)	Rugosidad, Ra (µm)	Ciclos	Observaciones
A22S07	750	6,517	4,4311	53.456	
A22S08		6,460	2,5561	60.999	
A22S09		6,381	2,7931	55.540	
A22S10		6,392	11,0905	38.805	
A22S11		6,464	5,4952	58.472	
A22S12		6,358	6,8268	52.621	
A22S13	730	6,405	3,5687	68.410	
A22S14		6,362	1,0472	61.889	
A22S15		6,413	4,3685	74.251	
A22S16		6,349	2,0880	79.515	
A22S17		6,376	4,2324	81.913	
A22S18		6,398	9,5786	65.142	
A22S01	710	6,445	1,2608	699.148	Rota por cabeza
A22S02		6,429	1,1429	446.650	Rota por cabeza
A22S03		6,421	1,2548	1.280.604	Rota por cabeza
A22S04		6,428	1,0630	1.108.540	
A22S05		6,455	1,2150	591.963	Rota por cabeza
A22S06		6,417	1,2592	314.621	Rota por cabeza
A22S19	690	6,392	1,6103	283.028	
A22S20		6,375	2,2385	613.792	
A22S21		6,392	3,1491	205.891	
A22S22		6,362	5,0253	320.579	
A22S23		6,388	5,4546	242.038	
A22S24		6,354	1,9278	257.287	

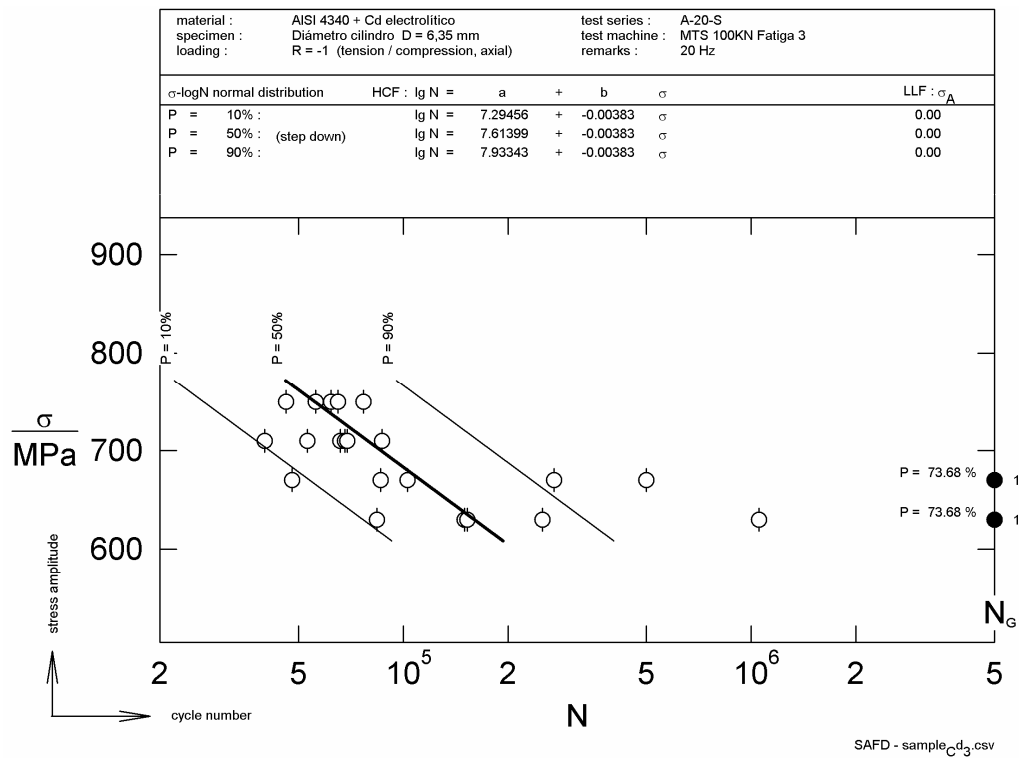
**Tabla 51. Tabla con datos de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial de las muestras con el recubrimiento alternativo de Al por MOCVD y posterior sellante.**

Los datos resultantes del ensayo de fatiga se muestran en las tablas 49 a 51 y representados gráficamente en forma del clásico diagrama  $\sigma$ -N, o curva de Whöler, (figuras 154 a 156). Se observa que hay gran dispersión en los resultados, un rasgo característico del comportamiento a la fatiga. Parte de la dispersión puede atribuirse a errores experimentales, como una mala alineación de la probeta o una determinación inexacta del valor del esfuerzo; pero lo que parece cierto es que la dispersión es una característica inherente del comportamiento de la fatiga. Por otra parte, se comprueba que es necesario realizar un gran número de ensayos si se quiere determinar exactamente la curva  $\sigma$ -N. Se requieren normalmente seis ensayos como mínimo y se debieran realizar más, si fuera posible. En este trabajo de investigación se realizaron ensayos a 6 niveles de esfuerzo.

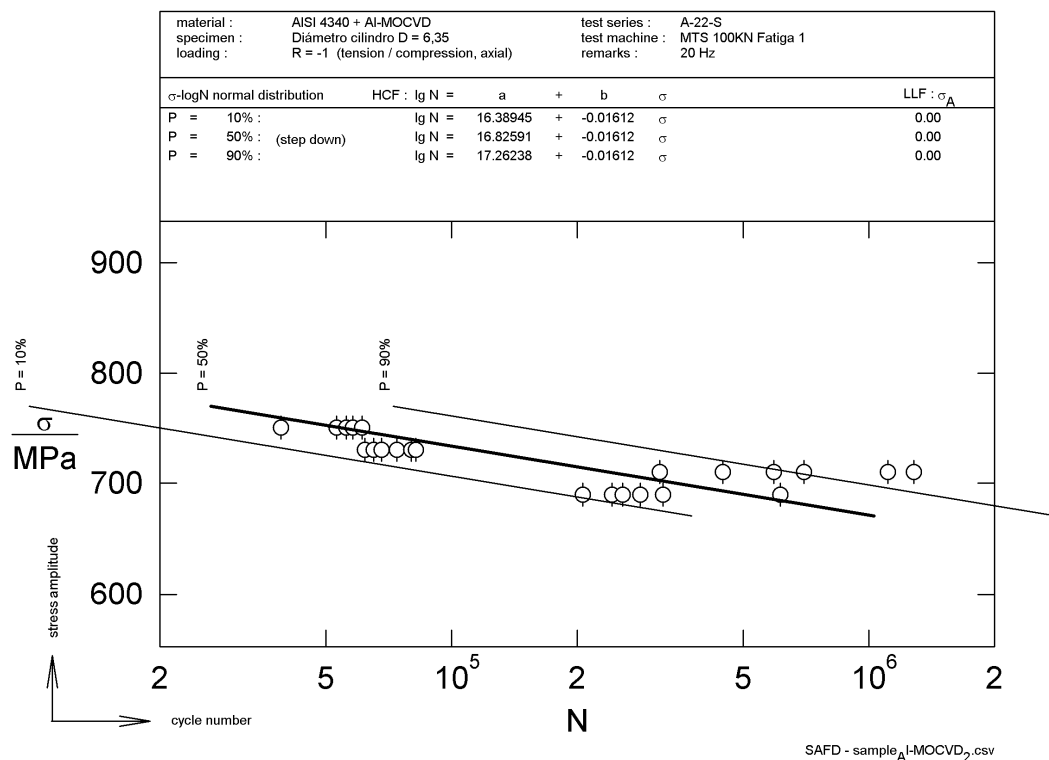
Los resultados obtenidos del ensayo de fatiga se trataron estadísticamente mediante el programa informático SAFD ("*Statistical Analysis of Fatigue Data*") determinándose el mejor se ajuste de la curva del comportamiento de fatiga en el intervalo de deformación plástica.



**Figura 154. Curva de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial en el intervalo de deformación plástica del acero AISI 4340 desnudo.**



**Figura 155.** Curva de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial en el intervalo de deformación plástica del acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico.



**Figura 156.** Curva de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial en el intervalo de deformación plástica del acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante.



En la tabla 52 se muestran los coeficientes de la curva estimada para cada recubrimiento y el material base representadas en la gráfica  $\sigma$ -log N del intervalo de deformación plástica de las figuras 154 a 156.

Curva: $\sigma$ (MPa) – log N (ciclos) Recta: $\log N = a + b \cdot \sigma$	a	b
Material base 4340	12,41198	-0,00978
Cd electrolítico	7,61399	-0.00383
Al-MOCVD + sellante	16,82591	-0.01612

**Tabla 52. Coeficientes de la recta obtenidos mediante regresión lineal por el método de mínimos cuadrados para el material base sin recubrir y recubierto con Cd electrolítico y con el recubrimiento alternativo.**

El intervalo de deformación elástica, que se determinaría a partir del límite de fatiga, y que a su vez viene dado por el nivel de esfuerzo en que las probetas ensayadas no rompen, no se ha estimado para el caso del recubrimiento alternativo, Al por MOCVD y posterior sellante, debido a que todas las probetas ensayadas rompen para todos los niveles. En un futuro se han de realizar nuevos ensayos a niveles de esfuerzo menores que los ensayados, por debajo de 690 MPa, con el fin de determinar el límite de fatiga del acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y sellante.

Por otro lado, sí se ha podido determinar el límite de fatiga para el caso del acero AISI 4340 desnudo y recubierto con el Cd electrolítico debido a que en estos casos se ensayaron las muestras a un nivel tal que éstas no rompían. En las figuras 157 y 158 se muestra la curva resultante de un nuevo tratamiento de los datos estadísticos con el software SAFD teniendo en cuenta las probetas que no rompen o lo que es lo mismo, el intervalo de deformación elástica. Se ha determinado que el límite de fatiga del acero AISI 4340 sin recubrir está entorno a 650 MPa, y del mismo acero recubierto con Cd electrolítico, entorno a 577 MPa. Existe bibliografía que fija el límite de fatiga del material base 4340 recubierto con Cd electrolítico en 84,2 Ksi ó 580,54 MPa<sup>16</sup>, determinado a partir de los resultados de ensayos realizados en las mismas condiciones que en este trabajo de investigación ( $K_t=1$ ,  $R=-1$ , 20 Hz), lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

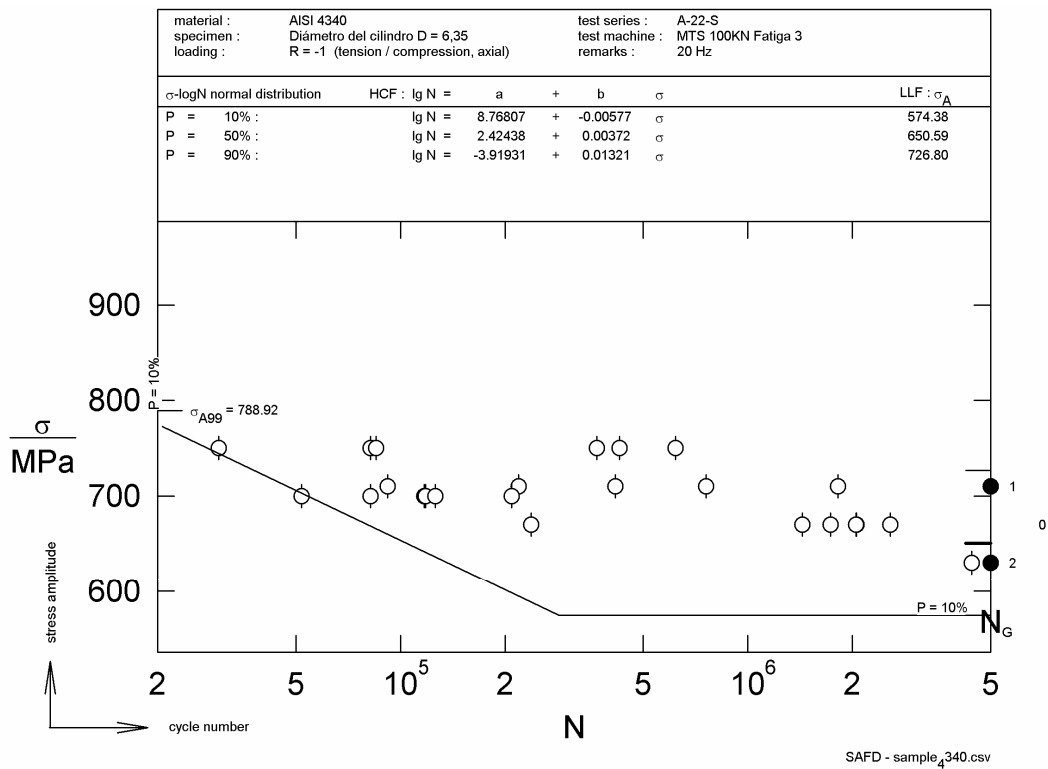


Figura 157. Curva de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial del acero AISI 4340 desnudo.

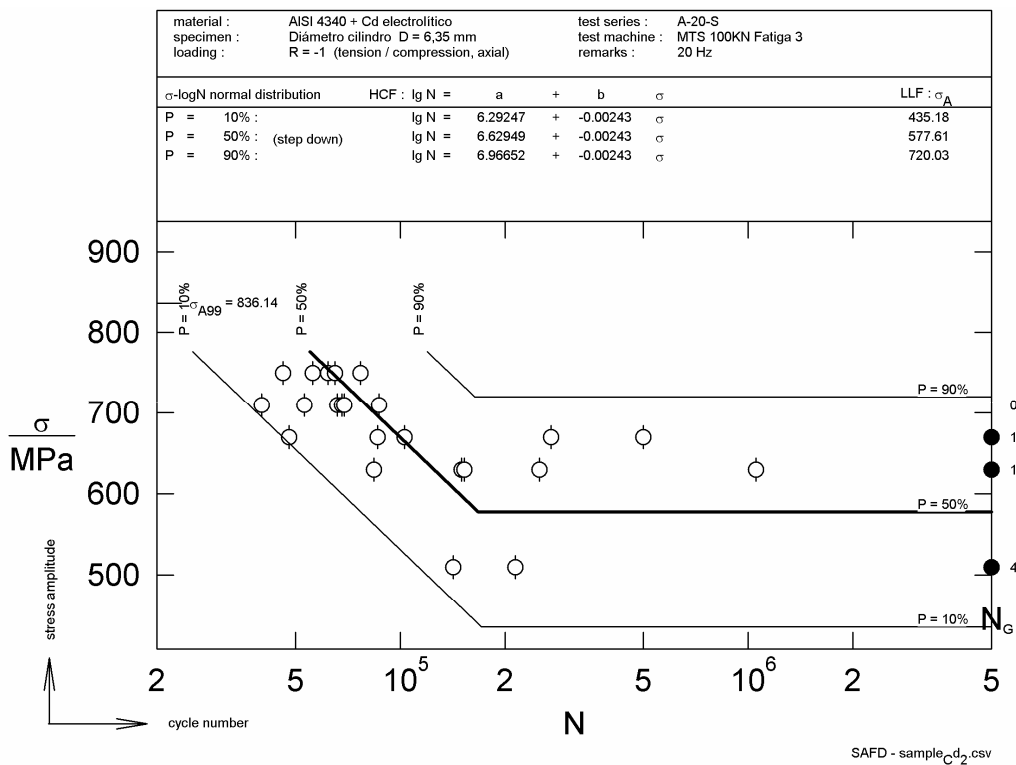
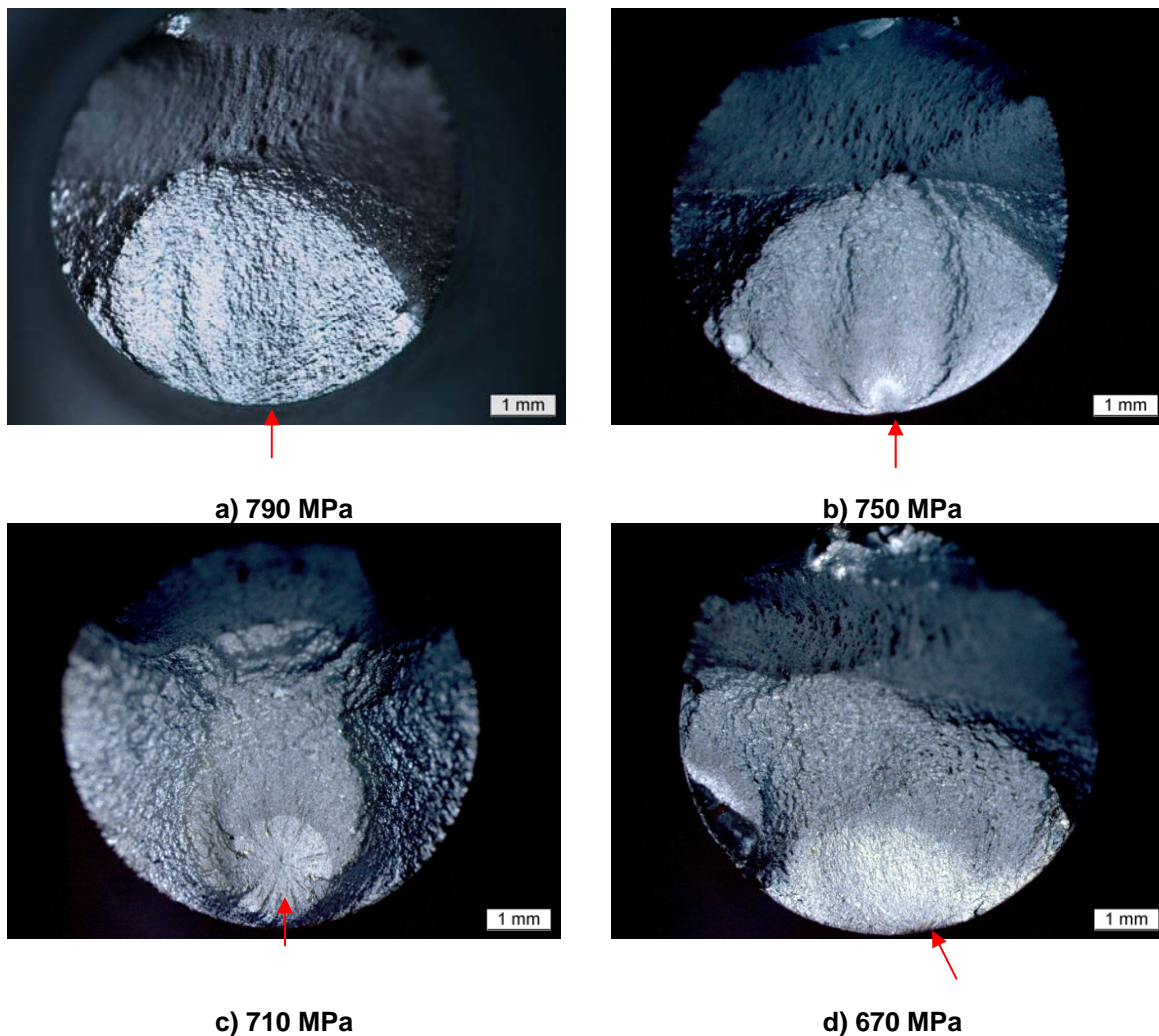


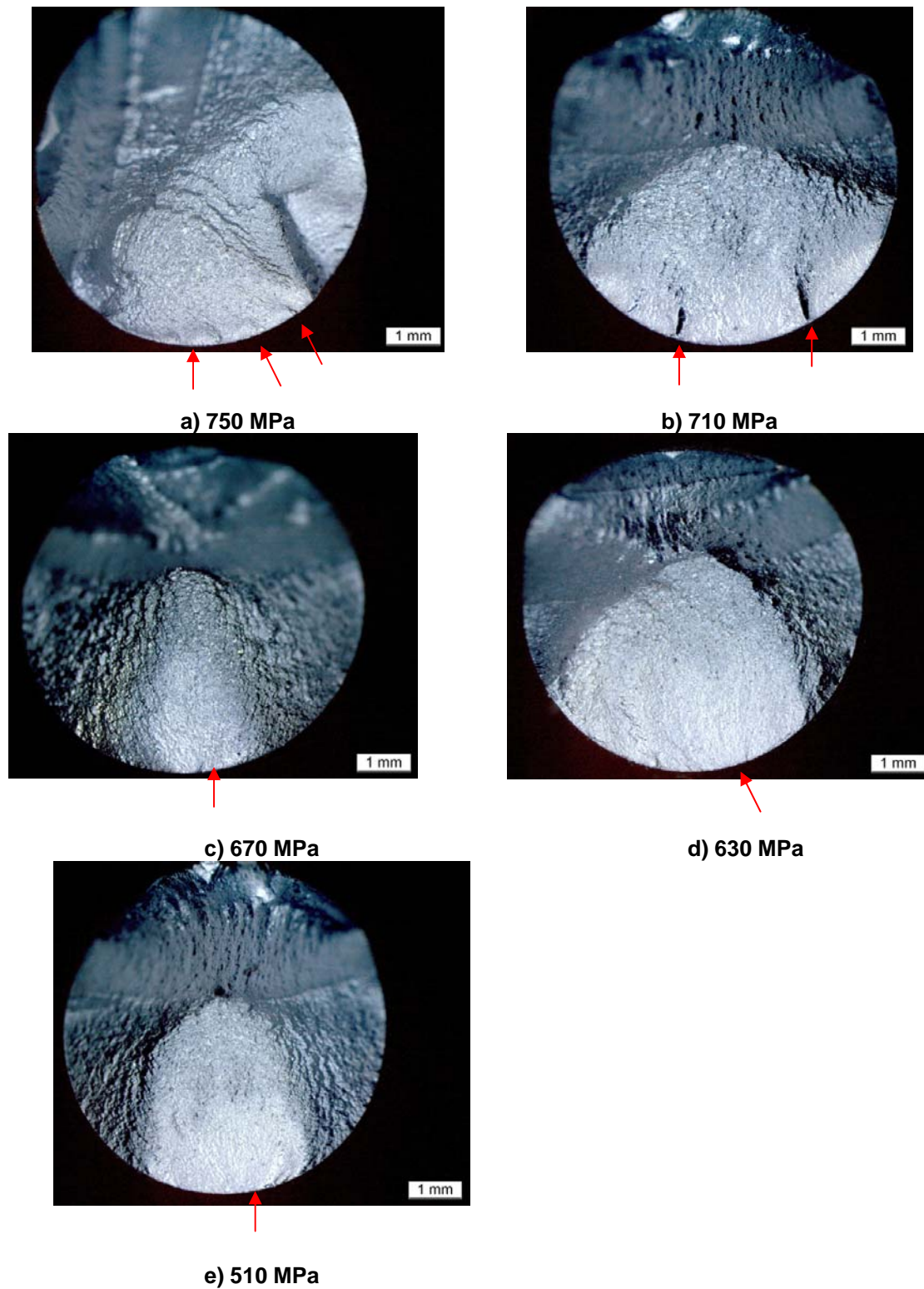
Figura 158. Curva de esfuerzo frente a ciclos del ensayo de fatiga axial del acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico.

A partir de las curvas de fatiga  $\sigma$ -N resultantes y los valores de los límites de fatiga se observa que el cadmiado electrolítico disminuye la resistencia a fatiga del material base acero AISI 4340. El recubrimiento alternativo de Al, comparado con el Cd electrolítico, presenta mejor comportamiento frente a fatiga aunque su resistencia a fatiga también es ligeramente menor que la del material base 4340. Esta ligera disminución de la resistencia fatiga puede ser debida a la irregularidades del recubrimiento y su ligeramente elevada rugosidad,  $R_a = 2,8 \mu\text{m}$ , pudiéndose ser puntos de nucleación o formación de grietas en la superficie.

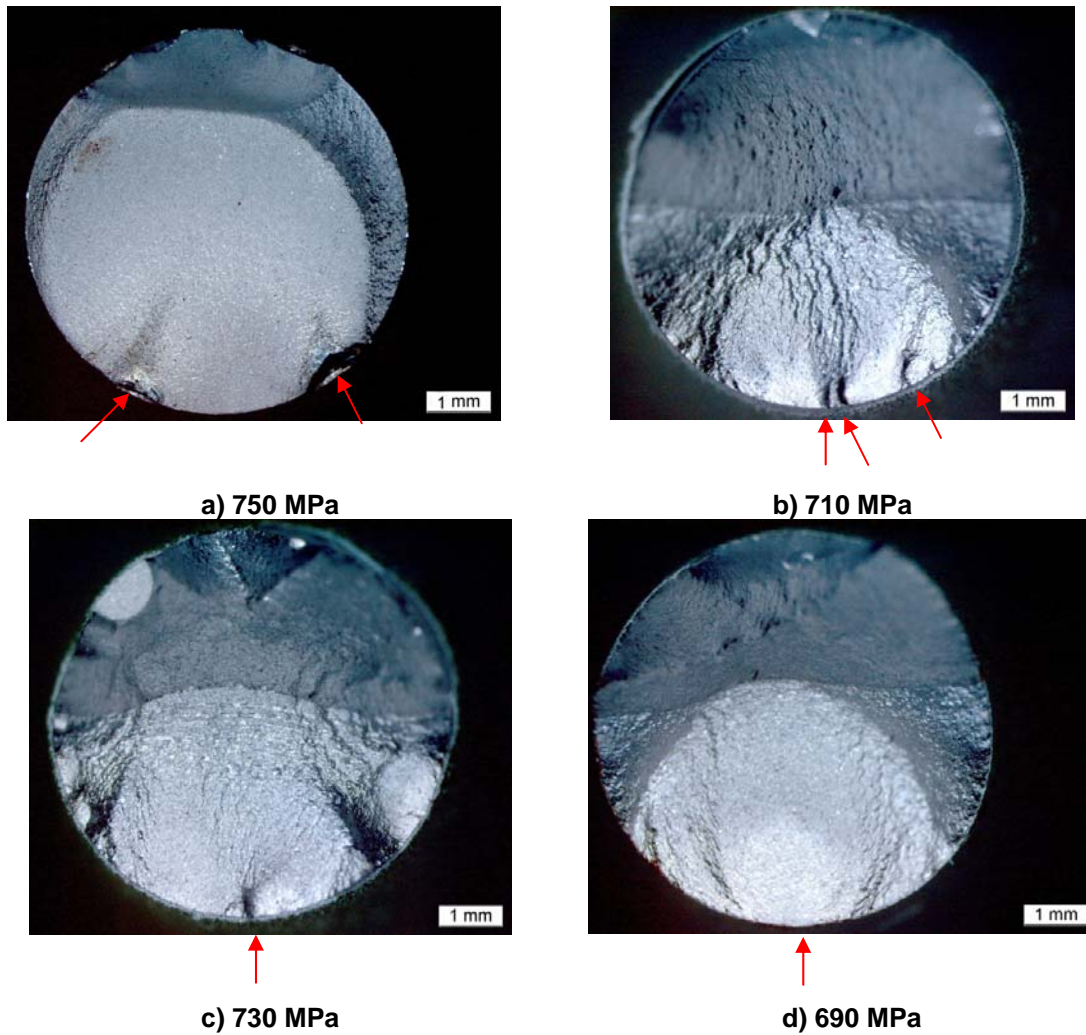
Las probetas ensayadas se analizaron con baja magnificación en la lupa binocular para observar la superficie de la rotura por fatiga. En las figuras 159 a 161 se puede ver dicha superficie de rotura para cada nivel de esfuerzo.



**Figura 159.** Fotografías realizadas con lupa binocular de la zona de rotura de las muestras de control de sustrato acero AISI 4340 sin recubrir tras el fallo por rotura en el ensayo de fatiga axial.



**Figura 160.** Fotografías realizadas con lupa binocular de la zona de rotura de las muestras de control de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Cd electrolítico tras el fallo por rotura en el ensayo de fatiga axial.



**Figura 161.** Fotografías realizadas con lupa binocular de la zona de rotura de las muestras de control de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante tras el fallo por rotura en el ensayo de fatiga axial.

En general no se observó ninguna anomalía, todos lo recubrimiento fueron adherentes al sustrato y con espesores relativamente uniforme. En las tablas 49 a 51 se recogen las medidas del diámetro de las probetas y recubrimiento en la zona de más estrecha de la probeta.

Del análisis de los resultados de fatiga axial se concluye que el recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD presenta mejor comportamiento frente a fatiga que el recubrimiento de Cd electrolítico, aunque disminuye la resistencia a fatiga del material base 4340 al igual que hace el Cd electrolítico.



#### 4.2.3.8. Medida de hidrógeno

Se determinó el contenido de hidrógeno en las muestras, sin recubrir y con recubrimiento de Al, como medida orientativa, a fin de determinar si la técnica de MOCVD introducía hidrógeno en las muestras que pudiera afectar a las propiedades mecánicas del sustrato mediante la fragilización por hidrógeno y re-fragilización.

En la tabla 53 se muestra el contenido de hidrógeno para muestras de acero AISI 4340 con el recubrimiento de Al depositado por MOCVD, con el mismo recubrimiento y posterior sellante y con el recubrimiento de control de Cd electrolítico.

La técnica empleada para analizar el hidrógeno es el análisis elemental por fusión en gases inertes. Esta técnica determina el hidrógeno total del conjunto del recubrimiento y sustrato independientemente de la forma en que se encuentre (molecular, atómico, etc). Se ha escogido esta técnica porque es la única técnica disponible en el laboratorio que permite analizar pequeñas cantidades de hidrógeno, hasta el orden de ppm, aunque es una técnica aproximada ya que da lugar a resultados orientativos que dependen en gran medida del tamaño de la muestra que se analice y del espesor del recubrimiento. Por tanto habrá que analizar estos resultados teniendo en cuenta que se trata de una media semicuantitativa ya que no es posible analizar muestras idénticas.

	H (ppm)
AISI 4340	3
AISI 4340 + Recubrimiento de Cd	5,6
AISI 4340 + Recubrimiento de Al	11,3
AISI 4340 +Recubrimiento de Al y sellante	74

**Tabla 53. Tabla con concentración de hidrógeno en ppm de las muestras de AISI 4340 sin recubrir y recubrimientos de Al por MOCVD con y sin sellante y Cd electrolítico.**

De los resultados de la tabla 53 se deduce que la técnica de MOCVD para generar recubrimientos de Al apenas incorpora hidrógeno al recubrimiento pues se obtienen valores bajos de contenido de hidrógeno (11,3 ppm) equiparables al contenido de hidrógeno del recubrimiento de cadmio que previamente se ha sometido a un

tratamiento de des-hidrogenación (5,6 ppm). Por el contrario la aplicación del sellante Alseal 598 sobre el recubrimiento de Al aumenta enormemente el contenido en hidrógeno del recubrimiento alcanzando valores de 74 ppm.

Las roturas de fragilización por hidrógeno requieren, para que pueda operar el micromecanismo que las produce, que el material que la sufre esté sometido a carga estática mantenida y haya absorbido, o absorba durante el proceso, cierta cantidad de hidrógeno, cantidad que puede ser muy pequeña, del orden de sólo 6 ppm<sup>191</sup>, en el caso de los aceros de alto nivel de resistencia. Según esto, el alto contenido de hidrógeno total en la muestra con el recubrimiento de Al y sellante puede provocar la fragilización por hidrógeno de la pieza, fenómeno nada deseado y muy crítico en las piezas aeronáuticas, que se analizará en el siguiente apartado.

#### 4.2.3.9. Ensayo de fragilización por hidrógeno y re-fragilización

Debido al comportamiento del cadmiado electrolítico frente a la fragilización por hidrógeno se han llevado a cabo ensayos de fragilización por hidrógeno y re-fragilización de la probetas con recubrimientos alternativos para – en el caso de que se detectara este fenómeno no deseado – determinar si es o no necesario la aplicación de un tratamiento térmico de de-fragilización con el fin de eliminar el hidrógeno introducido durante la generación del recubrimiento, tal y como ocurre con el Cd electrolítico.

Los ensayos de fragilización por hidrógeno y re-fragilización se han llevado a cabo de acuerdo con las normas ASTM F519 “*Standard test method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating processes and service environments*”<sup>173</sup> y ASTM F1624 “*Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique*”<sup>174</sup> (véase apartado 3.6.1.9 del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación).

Previamente a la realización de los ensayos de fragilización por hidrógeno y re-fragilización se determinó la carga de rotura en la entalla con dos probetas sin recubrir del sustrato acero AISI 4340 y con igual tratamiento térmico que las muestras recubiertas. Como resultado se obtuvo que la carga de rotura en la entalla para el material acero AISI 4340 fue 7451,30 lbf.

#### 4.2.3.9.1. Ensayo de fragilización por hidrógeno

El ensayo de fragilización por hidrógeno se llevo a cabo sobre 4 muestras de control de Cd electrolítico y 4 muestras con el recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y posterior sellante. En la figura 162 se observa a modo de ejemplo una de las muestras con el recubrimiento alternativo antes de ser ensayada.



**Figura 162. Fotografía de una de las 4 muestras de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante antes de ser ensayada por fragilización por hidrógeno.**

El recubrimiento de Al alternativo al Cd superó el ensayo de fragilización pues soportó la misma carga que las muestras de control, 5588,47 lbf — 75 % de la carga de rotura de la probeta entallada –, durante 200 h sin presentar signos de fractura, tal y como marca el criterio de aceptación de este ensayo recogido en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup> (tabla 54).

Recubrimiento	Carga (%)	Tiempo hasta fallo o fin de ensayo (h)	Resultado
Cd electrolítico	75	200	NO ROMPE
	75	200	NO ROMPE
	75	200	NO ROMPE
	75	200	NO ROMPE
Al-MOCVD + sellante	75	200	NO ROMPE
	75	200	NO ROMPE
	75	200	NO ROMPE
	75	200	NO ROMPE

**Tabla 54. Tabla con resultados del ensayo de fragilización por hidrógeno de las muestras de de control de Cd electrolítico y las muestras con recubrimeinto alternativo de Al depositado por MOCVD y posterior aplicación de sellante.**

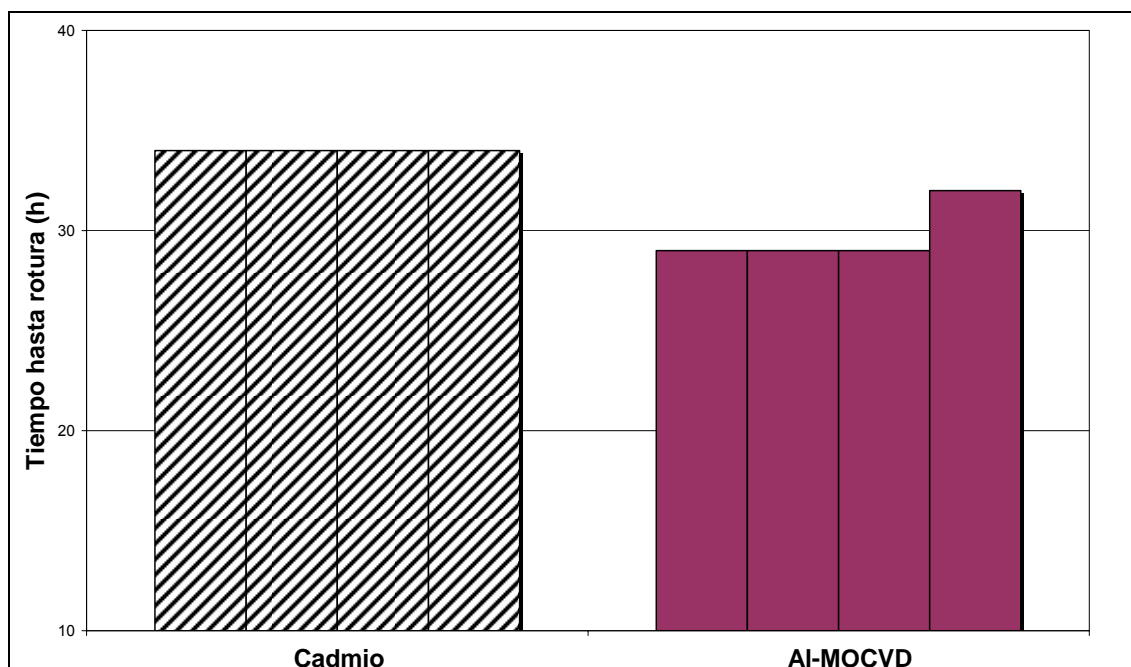


## 4.2.3.9.2. Ensayo de re-fragilización por hidrógeno

El ensayo de re-fragilización se realizó sumergiendo la probeta en agua de mar sintética y aplicando, durante las primeras 24 horas, una carga constante del 45 % la carga de rotura de la probeta entallada y posteriormente se incrementó la carga escalonadamente en valores de 5 % por hora hasta la rotura de la probeta (véase apartado 3.6.1.9 del Desarrollo Experimental de este trabajo de investigación).

En la gráfica de la figura 163 se observa las horas en ensayo de las muestras hasta rotura. Las muestras de Cd electrolítico rompen tras 74 h en ensayo con una carga de rotura del 95% (tabla 55). Las muestras con el recubrimiento alternativo rompen tras 29 h y 32 h en ensayo con una carga de rotura del 70 % y 85 % respectivamente (tabla 55).

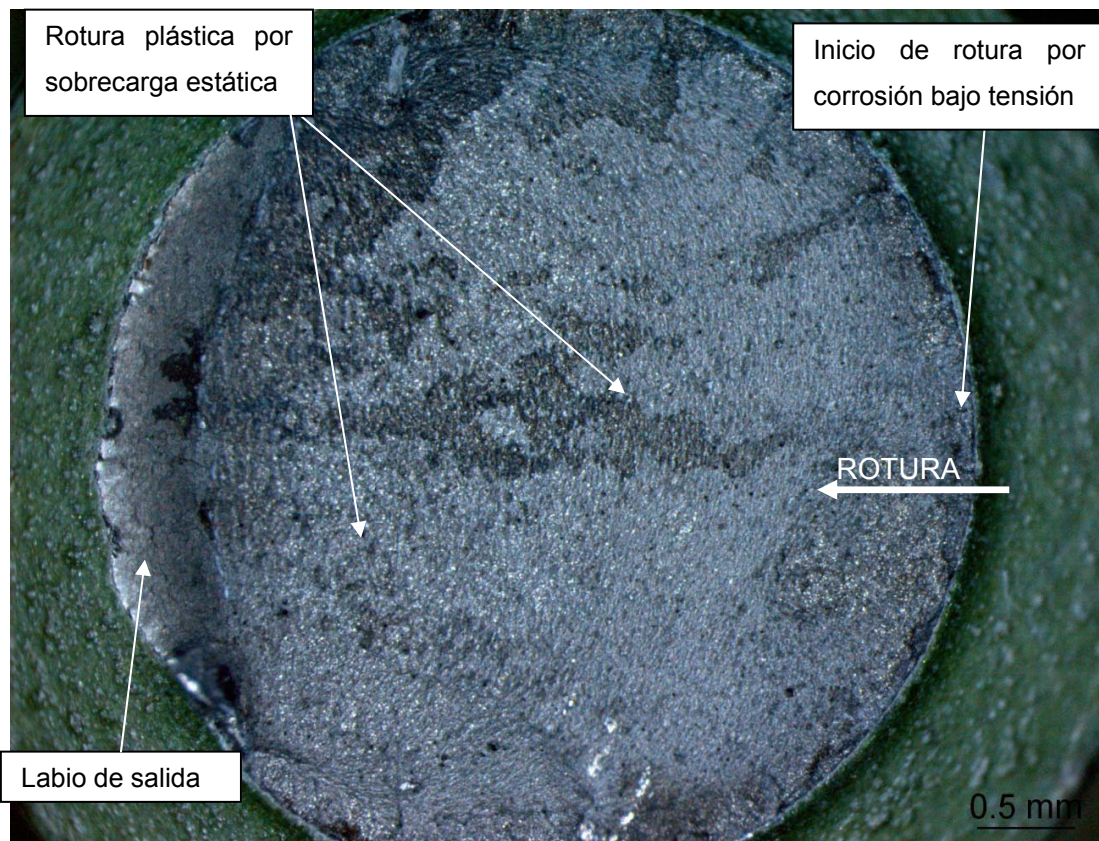
Aunque una de las cuatro muestras con el recubrimiento alternativo soportó 85% de la carga de rotura en entalla, ninguna de las 4 muestras superó sin romper la carga que soportaron las muestras de Cd electrolítico (95% de la carga de rotura en entalla) por lo que, según el criterio de aceptación para este ensayo definido en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE<sup>159</sup>, las muestras con el recubrimiento alternativo no superan el ensayo de re-fragilización por hidrógeno.



**Figura 163. Fotografía de las 4 muestras de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante sometidas a ensayo de re-fragilización por hidrógeno.**

Recubrimiento	Carga de rotura (%)	Tiempo hasta fallo o fin de ensayo (h)	Resultado
Cd electrolítico	95	34	ROMPE
	95	34	ROMPE
	95	34	ROMPE
	95	34	ROMPE
Al-MOCVD + sellante	70	29	ROMPE y FALLA
	70	29	ROMPE y FALLA
	70	29	ROMPE y FALLA
	85	32	ROMPE y FALLA

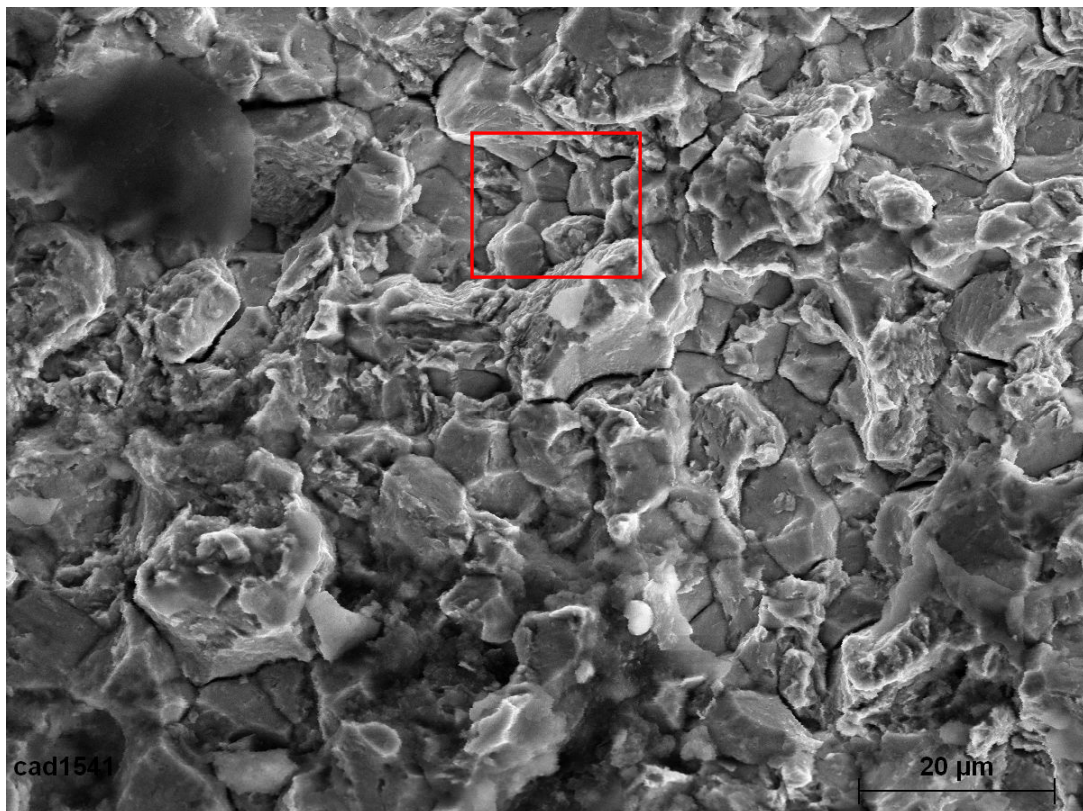
**Tabla 55.** Tabla con resultados del ensayo de re-fragilización por hidrógeno de las muestras de control de Cd electrolítico y las muestras con recubrimiento alternativo de Al depositado por MOCVD y posterior aplicación de sellante.



**Figura 164.** Fotografía realizada con lupa binocular de la zona de rotura de una de las muestras de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante tras el fallo por rotura en el ensayo de re-fragilización por hidrógeno.

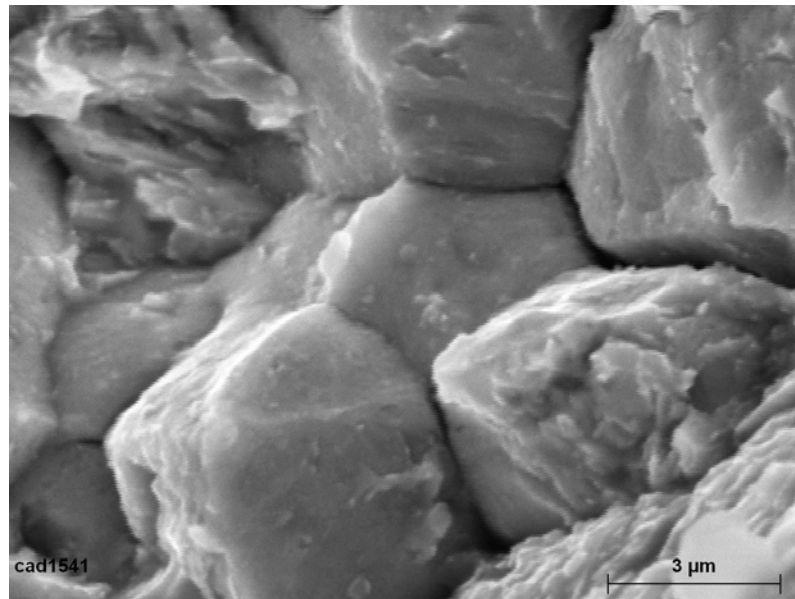
Para determinar si la rotura de las muestras con el recubrimiento alternativo ha sido debida a la re-fragilización por hidrógeno se realizó un análisis de la micromorfología de la zona de la rotura. A modo de ejemplo del estudio, se presenta, para una de las muestras con el recubrimiento alternativo que ha fallado, la imagen de la zona de fractura vista con baja magnificación en la lupa binocular (figura 164) y con alta magnificación en el microscopio electrónico de barrido (figura 165).

El inicio de la fractura se originó en la superficie debido a corrosión bajo tensiones debido al ambiente agresivo del agua de mar sintética. Las caras y aristas de los granos se consiguen apreciar en la figura 165 pero están difusos porque han perdido definición de sus aristas debido al ataque de productos de corrosión de aspecto esponjoso, que están en disolución sobre las caras de los mismos, pero en tan pequeñas cantidades que no es posible su identificación. Además se observa que el grado de alteración, por el ataque de la disolución de agua de mar, es pequeño, siendo predominante un efecto mecánico fuerte producido.



a)

**Figura 165. a) Rotura intercrystalina iniciada por corrosión bajo tensiones de una de las muestras de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante tras el fallo por rotura en el ensayo de re-fragilización por hidrógeno.**

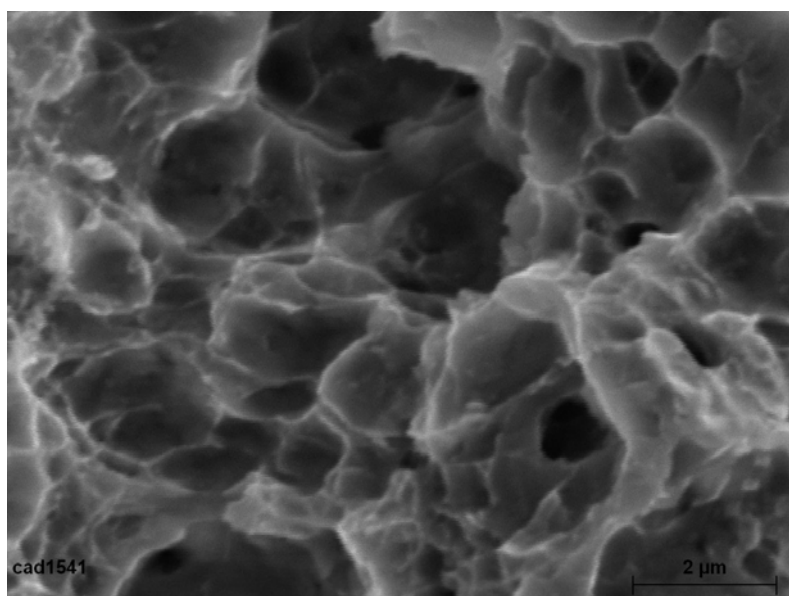
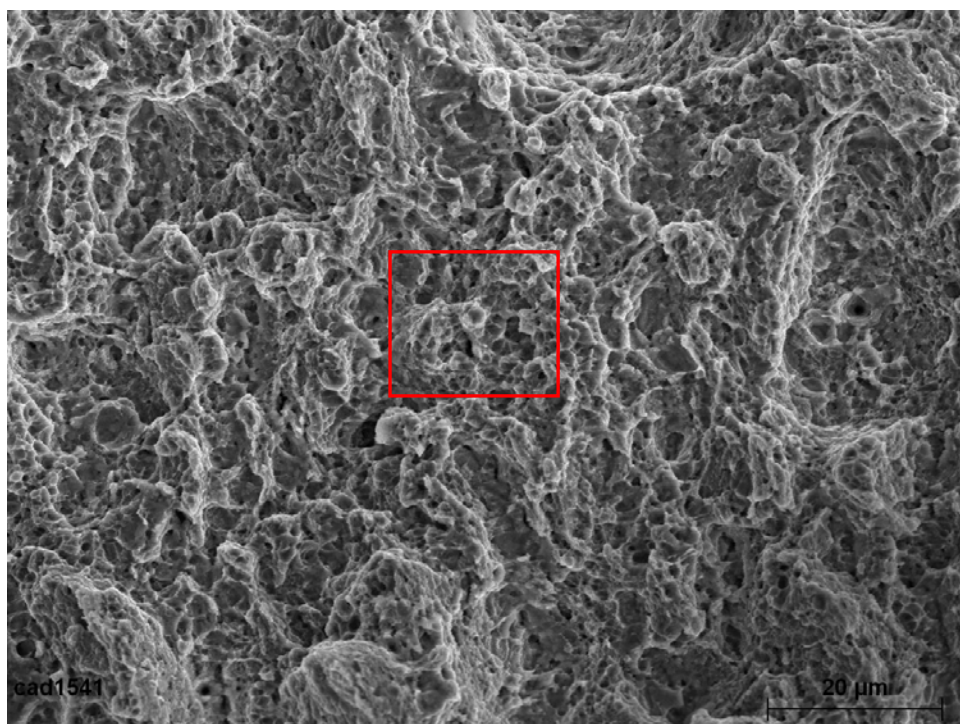


b)

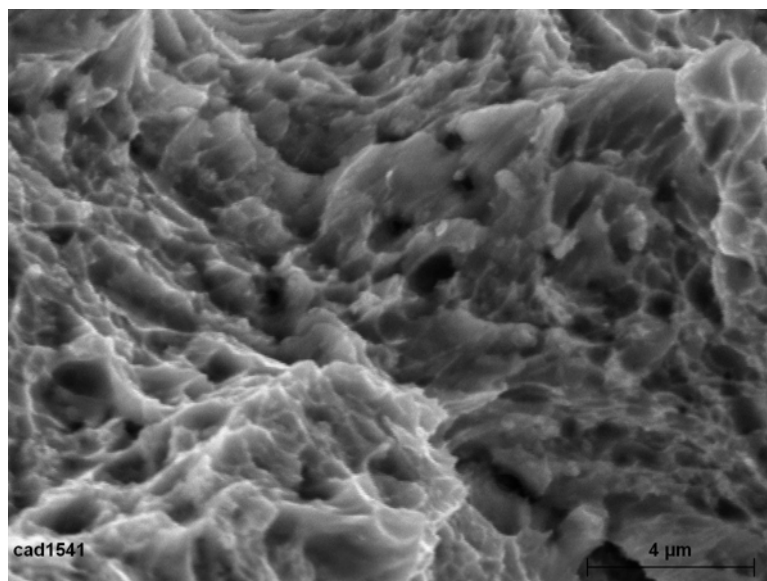
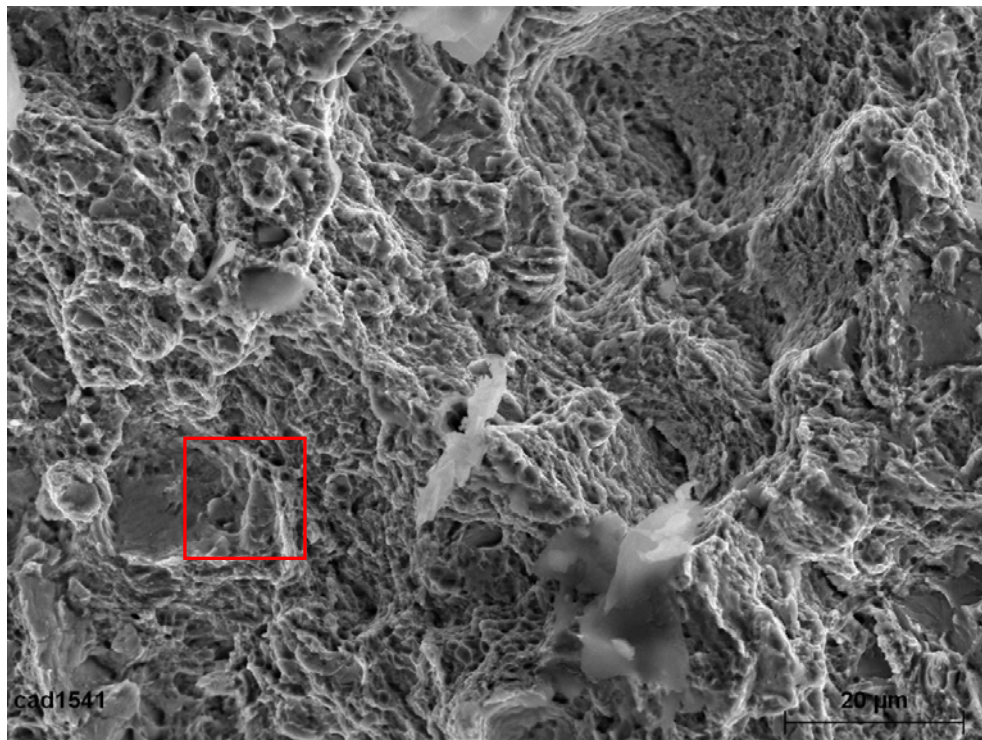
**Figura 165 (continuación). b) detalle del ataque en las caras y aristas de grano.**

Al poco de iniciarse la fractura ésta continua por un efecto mecánico fuerte debido a la aplicación de una tensión externa, observándose, en prácticamente toda la superficie de rotura, microdeformación plástica debido a la sobrecarga estática (figura 166). El relieve producido en las caras de grano es del tipo definido como cúpulas, presentando un aspecto de hoyuelos o cráteres que destacan sobre la superficie de la cara del grano, separados por una red continua de tabiques verticales que se elevan sobre la superficie general primitiva del grano, constituyendo como una malla cuya forma en planta es redondeada contorneando y delimitando los hoyuelos antes citados. Las cúpulas observadas son de eje normal, con el esfuerzo en el sentido de tracción. Al final de superficie de rotura, en la zona cercana al labio de salida, estas cúpulas se convierten en cúpulas de eje lateral, con una cierta inclinación porque la carga ha variado de estar en la normal a estar inclinada (figura 167).





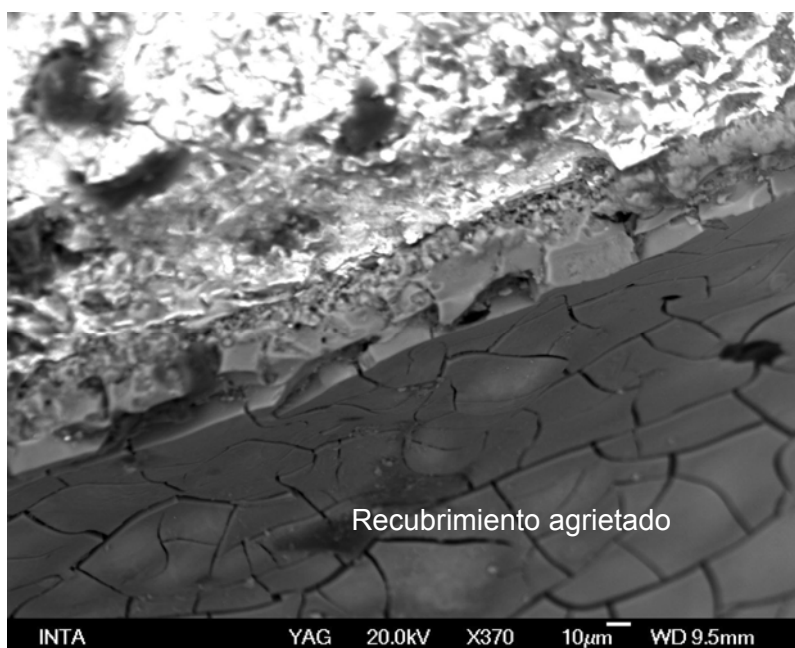
**Figura 166. a) Rotura por sobrecarga estática de una de las muestras de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante tras el fallo por rotura en el ensayo de re-fragilización por hidrógeno; b) detalle de las “cúpulas” de eje normal.**



**Figura 167. a) Rotura por sobrecarga estática de la zona final de la superficie de fractura de una de las muestras de sustrato acero AISI 4340 recubierto con Al por MOCVD y posterior sellante tras el fallo por rotura en el ensayo de re-fragilización por hidrógeno; b) detalle de las “cúpulas” de eje lateral.**

No se observa por tanto la rotura intercrystalina típica de la fragilización por hidrógeno, con las caras de grano y aristas nítidas sin deformación plástica. Como ya se mencionó en el anterior apartado, las roturas de fragilización requieren, para que pueda operar el micromecanismo que las produce, que el material que la sufre esté sometido a carga estática mantenida y haya absorbido, o absorba durante el proceso, cierta cantidad de hidrógeno del orden de sólo 6 ppm en el caso de los aceros de alto nivel de resistencia<sup>191</sup>. Este resultado concuerda con el resultado obtenido en el apartado anterior en el que se demostraba que la técnica MOCVD no incorpora hidrógeno durante su proceso.

En vista de estos resultados se plantea ahora la razón por la que se produce el inicio de la rotura por el mecanismo de corrosión bajo tensión. En la figura 168 se observa como el recubrimiento de la entalla que rodea la zona de rotura presenta grietas que pueden haber sido ocasionadas por la tensión externa aplicada durante el ensayo, a través de las cuales ha penetrado la atmósfera corrosiva de agua de mar sintética.



**Figura 168. Recubrimiento de Al-MOCVD y selente Alseal 598 agrietado en la zona de la entalla.**

Se han publicado resultados similares en los que los substratos AISI 4340 y Aermet 100 recubiertos con Al por la técnica CVD a presión atmosférica y sometidos a ensayo de re-fragilización en atmósfera marina no pasan dicho ensayo por un fallo atribuido a corrosión y no a la fragilización por hidrógeno<sup>192</sup>.

### 4.3. RECUBRIMIENTO PROTECTOR TIPO ALUMINURO PARA PROTECCIÓN EN TURBINAS ENERGÉTICAS

#### 4.3.1. Ensayos para generación de los recubrimientos protectores tipo aluminuro

En el caso de la corrosión a alta temperatura, las muestras recubiertas con Al por MOCVD, antes de ser ensayadas, fueron sometidas a un tratamiento térmico de difusión con el fin de generar las fases protectoras contra la corrosión y oxidación a elevada temperatura – un recubrimiento intermetálico tipo aluminuro –. De entre las diferentes técnicas de modificación superficial que se han comentado, se ha seleccionado la técnica CVD porque permite generar estos recubrimientos protectores en piezas complejas o superficies internas que por otra técnica no se podrían recubrir. En concreto en este trabajo de investigación se ha empleado la técnica MOCVD (*“Metal Organic Chemical Vapour Deposition”*) que utiliza precursores organometálicos, consiguiendo recubrimientos a menores tiempos y temperaturas que en otras técnicas. Además, la técnica MOCVD para depositar recubrimientos de aluminio es una técnica medioambientalmente aceptable gracias a la recuperación y neutralización de los gases de desecho y posibilidad de utilización de los subproductos.

Las muestras obtenidas por la técnica MOCVD y sometidas a tratamiento térmico de difusión para generar el recubrimiento protector tipo aluminuro, se ensayaron para el estudio de su resistencia a la corrosión y oxidación a alta temperatura. Para el caso de la aplicación de protección de componentes de plantas de generación de energía de vapor, los ensayos realizados fueron el de oxidación isoterma en vapor a 600 °C y 650 °C, y corrosión a 600 °C con y sin depósito de escorias, además de un ensayo de erosión a temperatura ambiente. En el caso la protección contra la oxidación de los componentes de las zonas calientes de las turbinas energéticas de gas y turbinas aeronáuticas se realizó un ensayo de oxidación cíclica en aire a 1100 °C. Todos estos ensayos se realizaron también sobre el material base no recubierto con el fin de establecer criterios comparativos.

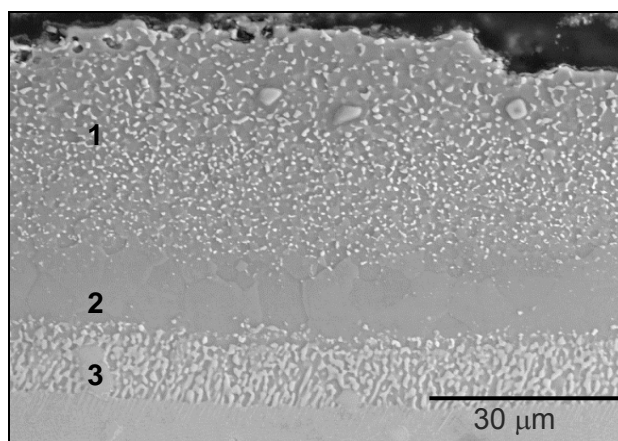


#### 4.3.1.1. Recubrimiento protector tipo aluminuro sobre la aleación René 80 (Para turbinas aeronáuticas y de gas)

Como se ha visto en los capítulos anteriores, en el caso particular de la protección de las aleaciones de Ni, empleadas para la fabricación de componentes para turbinas aeronáuticas y de gas, los recubrimientos de tipo aluminuro (espesor superior a  $40\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>2</sup> ofrecen una protección en ambientes donde la oxidación a elevada temperatura es alta.

Este tipo de recubrimiento es el que se ha generado mediante la deposición de una película de Al por MOCVD, con las variables de proceso del ensayo de deposición n° 6, y un tratamiento térmico posterior para generar las fases de aluminuros de Ni protectoras.

Se recubrieron las muestras de René 80 con una película Al por MOCVD y se sometieron a un tratamiento térmico de difusión durante 1 hora a 700 °C y 3 horas a 1.050 °C en vacío para obtener el recubrimiento protector tipo aluminuro. La figura 169 muestra la sección transversal del recubrimiento obtenido.



**Figura 169. Sección transversal de René 80 con recubrimiento de aluminio por MOCVD y sometido a un tratamiento térmico de difusión durante 1 hora a 700 °C y 3 horas a 1.050 °C en vacío.**

El análisis de la microestructura se llevó a cabo mediante el espectro de DRX (figura 170), para determinar las fases intermetálicas presentes en el recubrimiento, y mediante el análisis con el espectrómetro de dispersión de energía (EDS) de rayos X del microcopio electrónico de barrido (MEB), para identificar la distribución cuantitativa

de los elementos y conocer que capa del recubrimiento corresponde a cada fase detectada por DRX (tabla 56). La microestructura del recubrimiento de difusión resultante es la misma que la de los aluminuros de Ni de alta actividad obtenidos por otras técnicas como “pack cementation”, la CVD convencional a partir de  $\text{AlCl}_3$ <sup>124,196</sup> o la técnica “slurry”<sup>193,197</sup> más novedosa que las anteriores. Se distinguen claramente tres capas en el recubrimiento, las dos más externas son el recubrimiento depositado consistente principalmente en aluminuros de níquel y la más interna la capa de difusión:

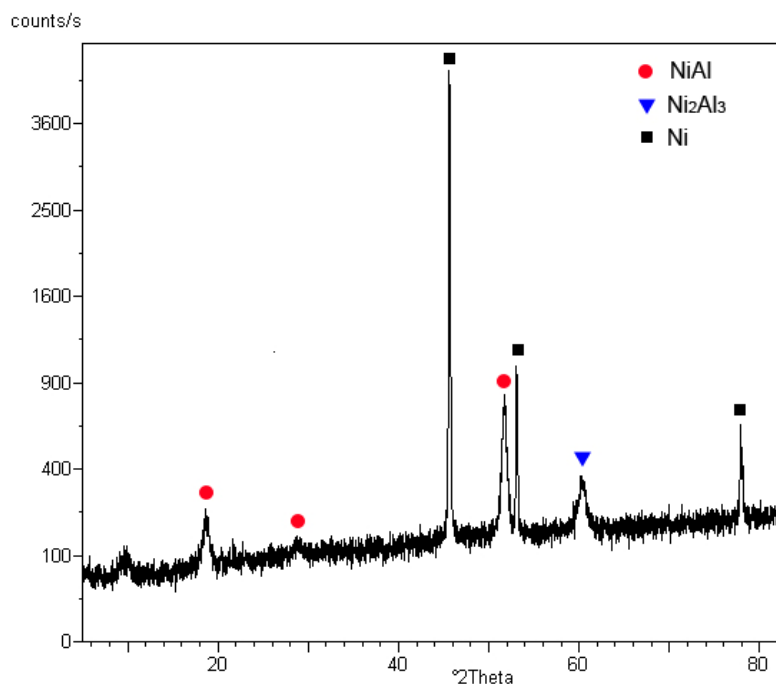
- Zona 1 se trata de una capa superior de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  determinada por difracción de rayos X.
- Zona 2 que consiste en una capa intermedia constituida principalmente por la fase protectora del intermetálico  $\text{NiAl}$ , determinada por DRX, y elementos aleantes disueltos en la misma (Co, Cr, Ti), analizados por EDS.
- Zona 3, la más interna, formada por la difusión del Al en el interior del sustrato está constituida por  $\text{NiAl}$  y fases precipitadas debido a su baja solubilidad en la fase  $\text{NiAl}$ , la mayoría correspondientes a carburos o metales refractarios presentes en la superaleación (Cr, Mo, Co)<sup>194, 195</sup>.

En la tabla 56 se muestran las cuantificaciones de las diferentes zonas del recubrimiento tipo aluminuro: la zona 1 corresponde a la capa superior de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , la 2 a la fase  $\text{NiAl}$  y la 3 a la zona de carburos precipitados.

Zona	Ni	Cr	Al	Co	Ti
1	51,05	8,39	31,97	6,79	1,80
2	63,69	3,60	23,05	7,45	2,20
3	44,40	21,45	15,42	10,53	8,21

**Tabla 56. Cuantificación de las capas de René 80 recubierto con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión durante 1 hora a 700 °C y 3 horas a 1050 °C en vacío.**

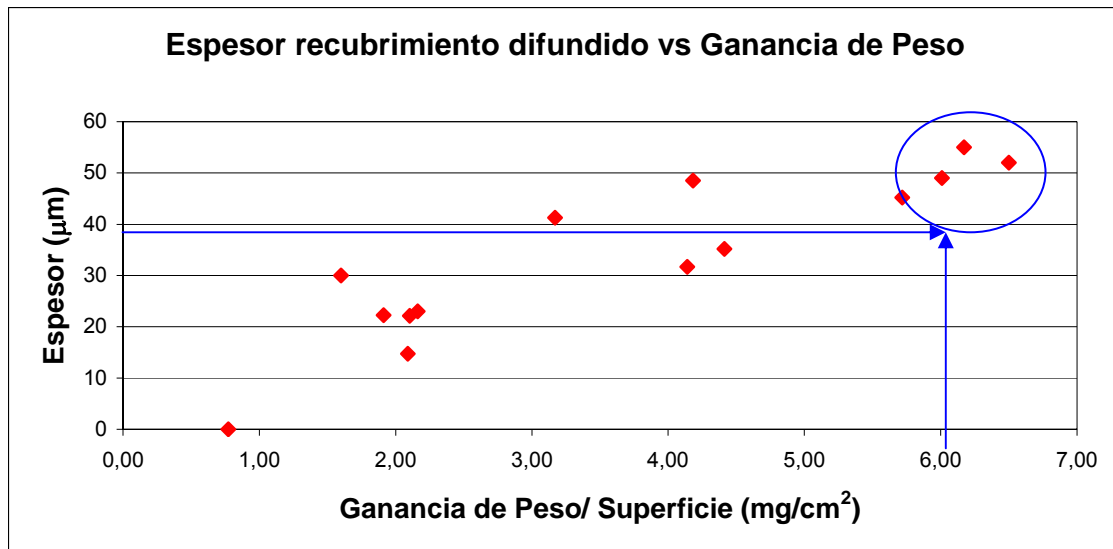
La figura 170 muestra el espectro del análisis por difracción de rayos X (DRX) del recubrimiento de Al depositado y sometido a tratamiento térmico posterior. Como ya se ha adelantado el espectro indica que el recubrimiento está formado por las fases  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  y  $\text{NiAl}$ , como ya se ha comentado en el análisis de la microestructura.



**Figura 170. Espectro de DRX de René 80 con recubrimiento de aluminio por MOCVD y sometido a un tratamiento térmico de difusión durante 1 hora a 700 °C y 3 horas a 1.050 °C en vacío.**

Con el fin de establecer la ganancia de peso necesaria de la muestra para obtener un recubrimiento tipo aluminuro de espesor superior a 40  $\mu\text{m}$ , se llevaron a cabo ensayos de deposición con las condiciones del ensayo nº 6, que es el origina un recubrimiento de Al de mayor calidad. Tras calcular la ganancia de peso de las muestras respecto de su superficie, se sometieron a un tratamiento térmico de difusión y se midieron los espesores del recubrimiento final generado. Se obtuvo una correlación entre ganancia de peso de la muestra y el espesor del recubrimiento generado (figura 171).

Se observó que aunque alguna de las muestras presentaba un recubrimiento de espesor superior a 40  $\mu\text{m}$  con una ganancia de peso algo superior a 4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , sin embargo también se obtuvieron muestras que con ganancia de peso similar, su espesor no superaba 40  $\mu\text{m}$ . Por tanto se determinó que para obtener recubrimientos tipo aluminuro sobre René 80 con el espesor requerido, la ganancia de la muestra respecto de su superficie debe ser entorno a 6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .



**Figura 171. Gráfico de espesor del recubrimiento difundido frente a la ganancia de la muestra respecto de su superficie para el caso de recubrimientos tipo aluminuro sobre la superaleación base Ni René 80.**

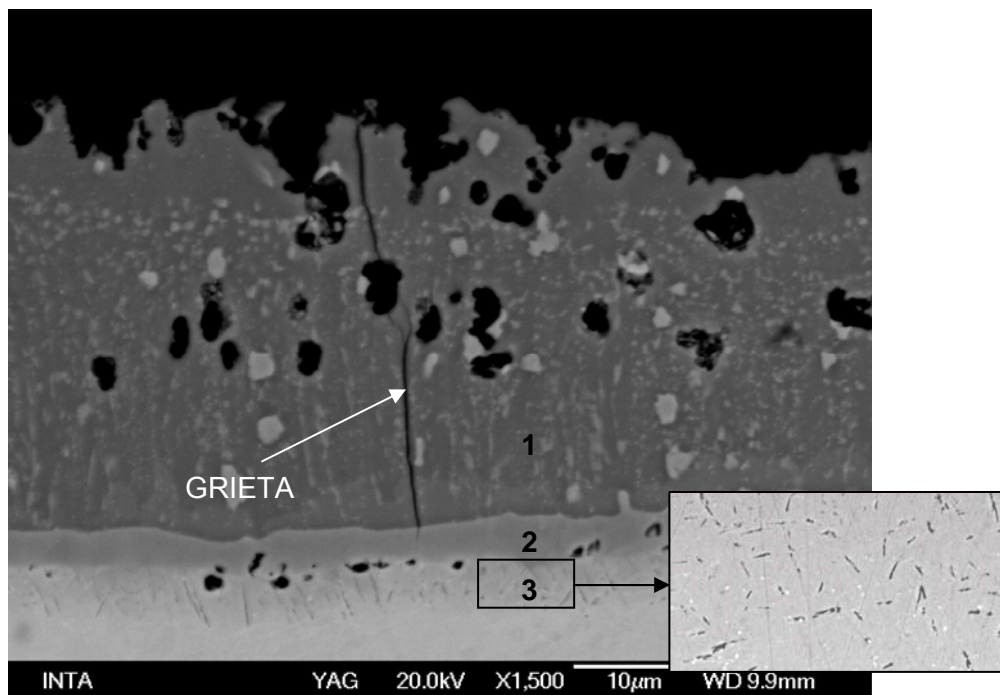
#### 4.3.1.2. Recubrimiento protector tipo aluminuro sobre la aleación P92 (Para turbinas de vapor)

Para la protección de los componentes de las turbinas de vapor frente a la oxidación a elevada temperatura en presencia de vapor se han generado recubrimientos tipo aluminuro por MOCVD, empleando para ello las mismas variables de proceso que para recubrir la aleación René 80. Dichas variables fueron las del ensayo de deposición nº 6, que da lugar a la película de Al de mayor calidad. Posteriormente se han sometido los recubrimientos de Al a un tratamiento térmico, diferente al que se sometió la aleación René 80, con el fin de generar las protectoras fases de aluminuro de Fe.

Se procedió a recubrir con Al por MOCVD las muestras de acero ferrítico P92. A continuación se sometieron a un tratamiento térmico de difusión durante 10 horas a 700 °C en vacío para obtener el recubrimiento protector tipo aluminuro.

La figura 176 muestra la sección transversal del recubrimiento obtenido. Se observa que los recubrimientos tipo aluminuro generados por MOCVD sobre los aceros ferríticos presentan la misma microestructura que aquellos generados por otras técnicas<sup>198</sup> como “*pack cementation*”<sup>64</sup> y “*slurry*” de Al<sup>77,78,178,179</sup>. Mediante el espectro

de DRX (figura 172), se determinaron las fases intermetálicas presentes en el recubrimiento, y su localización mediante el análisis con el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) del microcopio electrónico de barrido (MEB) (tabla 57).



**Figura 172. Sección transversal de P92 recubierta con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión a 700°C durante 10h y detalle de la zona de AlN.**

Se distinguen tres zonas:

- La zona 1 es la más externa y corresponde a la capa superior de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , que ha sido identificada por difracción de rayos X (DRX),
- La zona 2 o intermedia, ubicada justo debajo de la capa superior de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , identificada por DRX como la fase intermedia de FeAl.
- La zona 3, más interna, formada por FeAl y en la que se observan precipitados aciculares de nitruros de aluminio<sup>195</sup> formados durante el proceso de tratamiento térmico para la difusión.

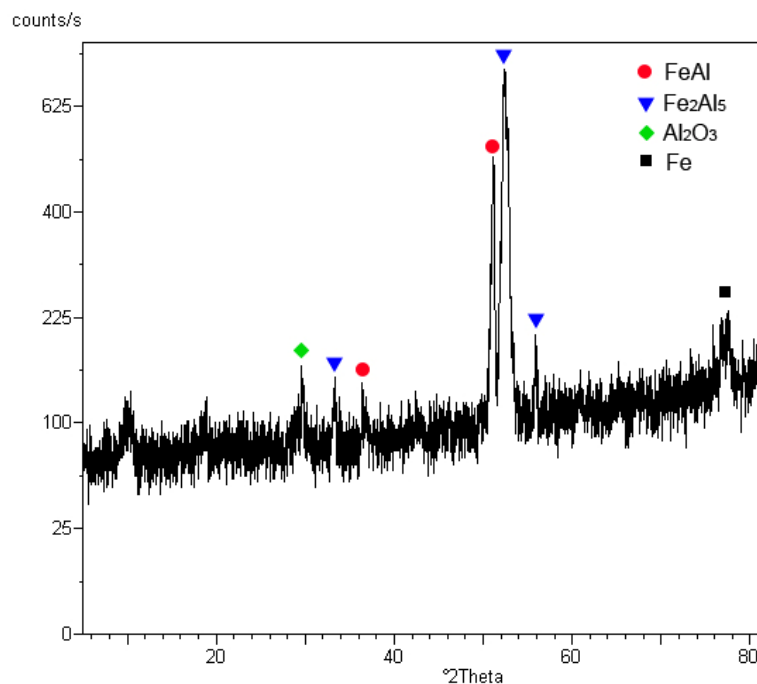
De las cuantificaciones obtenidas (tabla 57) se observa como el Al se concentra en las capas superiores de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y FeAl, mientras que la capa de AlN presenta una concentración menor de Al. Así mismo los elementos del sustrato han difundido hacia el exterior puesto que presentan concentraciones en la diferentes capas del recubrimiento, aunque de concentran en la capa más interna de precipitados de AlN.

El Fe es el elemento que más ha difundido hacia el exterior, presentando una concentración en la capa superior de aproximadamente 50 % en peso.

Zonas	Fe	Cr	Al	W	Mn
1	49,95	3,09	45,80	0,64	0,52
2	63,47	4,53	30,86	0,51	0,63
3	77,60	10,45	9,29	1,91	0,74

**Tabla 57. Cuantificación de las capas de P92 recubierto con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión a 700 °C durante 10h en vacío.**

En la figura 173 se muestra el espectro del análisis por difracción de rayos X (DRX) del recubrimiento de Al depositado y difundido térmicamente. El espectro indica la presencia de las fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y  $\text{FeAl}$  en el recubrimiento y también de alúmina que se forma a temperatura ambiente.

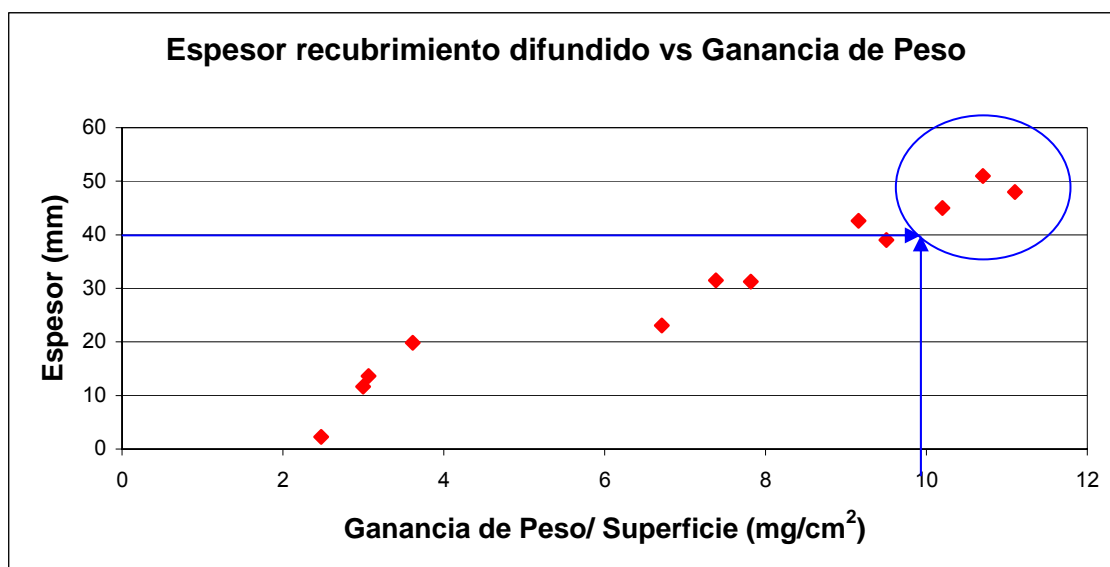


**Figura 173. Espectro de difracción por rayos X de P92 con recubrimiento de aluminio por MOCVD y sometida a un tratamiento térmico de difusión durante 10 horas a 700 °C.**

En el recubrimiento se observa la formación de grietas (figura 176). Estas grietas van desde la superficie de la probetas hasta la interfase sustrato/recubrimiento, y no se

propagan hacia el interior del material base ferrítico. Por esta razón se cree que la aparición de estas grietas puede ser debido a una diferencia de coeficientes de expansión térmicos entre el recubrimiento y el sustrato. Un ejemplo es que el coeficiente lineal de expansión térmica del  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ <sup>199</sup> a temperatura ambiente y a 650 °C es de  $16,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mientras que para el sustrato P91<sup>149</sup> es de  $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Esta diferencia de coeficientes genera tensiones entre el recubrimiento y el sustrato que a su vez originan las grietas en el recubrimiento, especialmente en las etapas intermedias de enfriamiento en el ensayo para las medidas de pesos de las probetas. Como las grietas no penetran en el sustrato no afectan a la resistencia a la oxidación que el recubrimiento otorga al sustrato<sup>178,179,200</sup>, como se demostrará en apartados posteriores.

El recubrimiento tipo aluminuro requiere un espesor mínimo de  $40 \mu\text{m}^2$ . Para determinar la ganancia de peso de las muestras necesaria para obtener un recubrimiento tipo aluminuro de espesor superior a  $40 \mu\text{m}$ , se llevaron a cabo ensayos de deposición, de nuevo con las condiciones del ensayo n° 6, y se calculó la ganancia de peso de las probetas respecto de su superficie. A continuación sometieron las muestras de P92 recubiertas a un tratamiento térmico de difusión y se midieron los espesores del recubrimiento final generado. Se obtuvo una correlación entre ganancia de peso de la muestra y el espesor del recubrimiento generado (figura 174).



**Figura 174.** Gráfico de espesor del recubrimiento difundido frente a la ganancia de la muestra respecto de su superficie para el caso de recubrimientos tipo aluminuro sobre acero ferrítico P92.

En los aceros ferríticos para conseguir un recubrimiento tipo aluminuro de igual espesor que los recubrimientos sobre aleaciones base Ni, es necesario depositar un recubrimiento inicial de aluminio de mayor espesor. Para el caso de aceros ferríticos se requiere, tras la deposición de Al por MOCVD, una ganancia de peso de las muestras superior a  $10 \text{ mg/cm}^2$ , mientras que para las aleaciones base Ni, la ganancia de peso debe ser superior a  $6 \text{ mg/cm}^2$ , con el fin de obtener un recubrimiento final de espesor superior a  $40 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### 4.3.2. Ensayos de validación de los recubrimientos protectores tipo aluminuro

Tras la generación de los recubrimientos protectores tipo aluminuro por MOCVD y un tratamiento térmico posterior, sobre las aleaciones René 80 y P92, las muestras se sometieron a diferentes ensayos de oxidación a alta temperatura en función de la aplicación. Los recubrimientos protectores sobre la aleación René 80 se sometieron a ensayo de oxidación cíclica en aire a  $1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que los recubrimientos protectores sobre P92, se sometieron a ensayo de oxidación en vapor a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , de corrosión a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  con y sin escoria y de erosión a temperatura ambiente.

A continuación se analizan los resultados de estos ensayos. También se lleva a cabo un análisis de la evolución de la microestructura y de las fases presentes en los recubrimientos ensayados.

##### 4.3.2.1. Turbinas aeronáuticas y de gas: Sustrato René 80

###### 4.3.2.1.1. Ensayo de oxidación cíclica en aire a $1.100^\circ\text{C}$

La gráfica de la figura 175 corresponde a los resultados gravimétricos de la aleación base Ni René 80, sin recubrir y con el recubrimiento de aluminuro de Ni, ensayada en el horno de oxidación cíclica durante 300 ciclos a  $1.100 \text{ }^\circ\text{C}$  (figura 176).



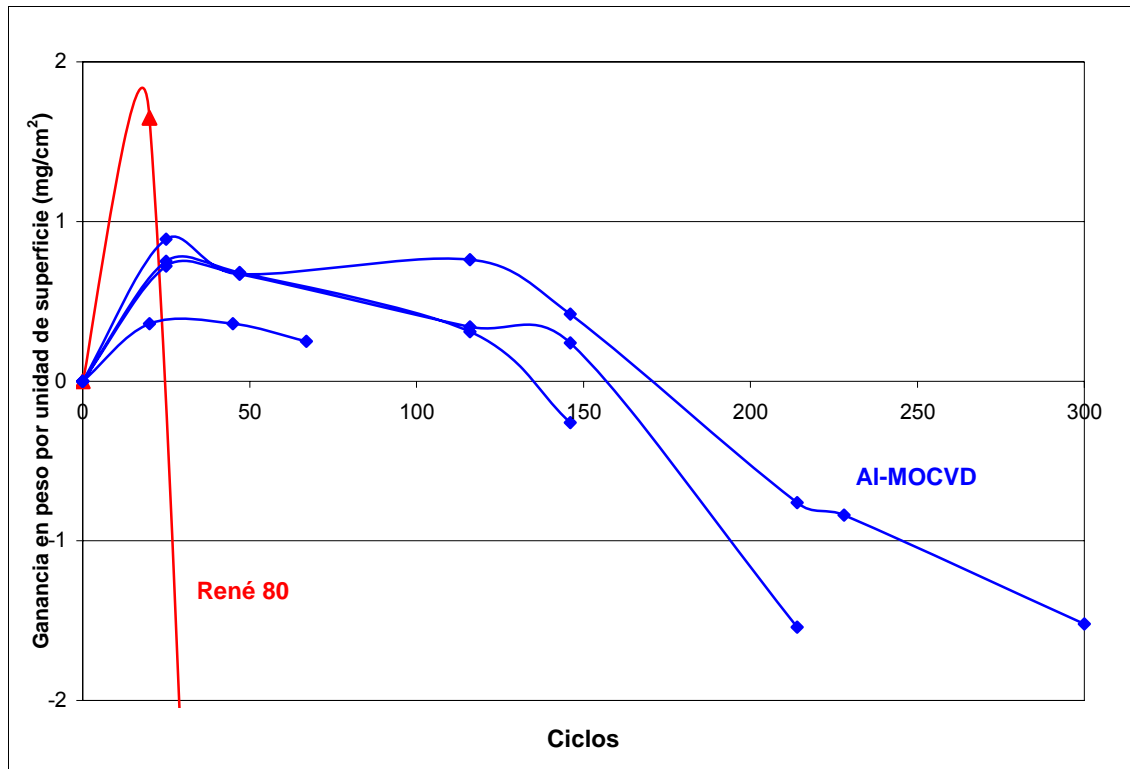


Figura 175. Curvas gravimétricas de René 80 sin recubrir y con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD en ensayo de oxidación cíclica a 1.100°C en aire.

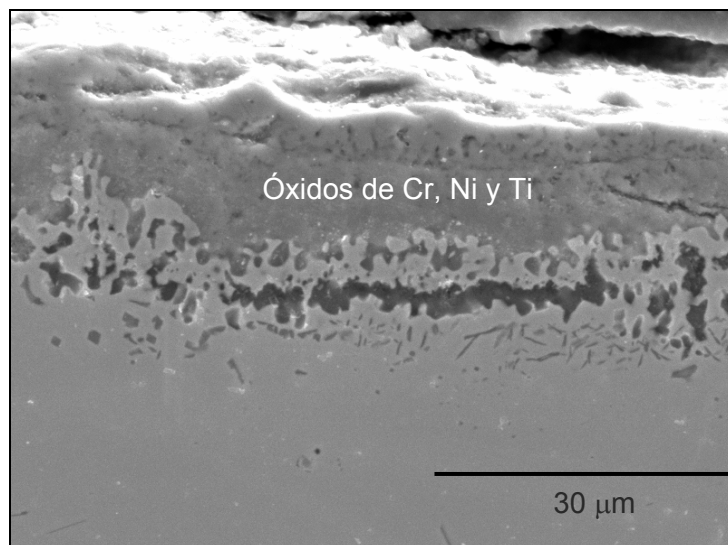
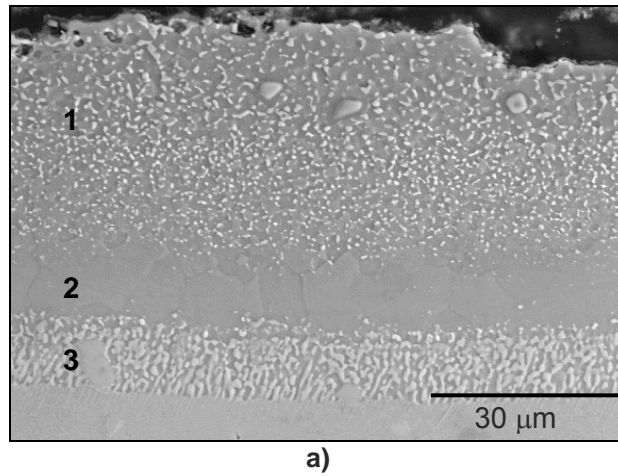


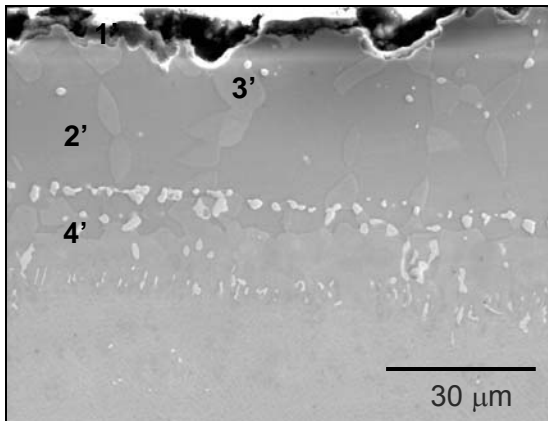
Figura 176. Sección transversal de René 80 sin recubrir tras 300 ciclos de ensayo de oxidación cíclica a 1.100 °C en aire.

En cambio el sustrato René 80 con recubrimiento protector tiene la misma tendencia pero la velocidad de oxidación es significativamente menor, de forma que tras 300 ciclos en ensayo de oxidación cíclica a 1.100°C no presenta evidencias de ataque por

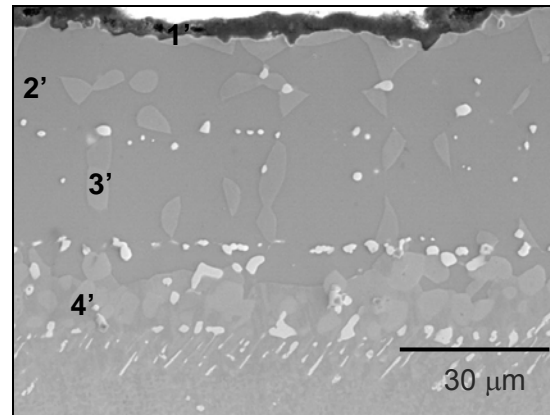
oxidación a alta temperatura (figura 177e). La ganancia de peso, que es mucho menor, se debe a la formación en la superficie de la fina capa de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  protectora.



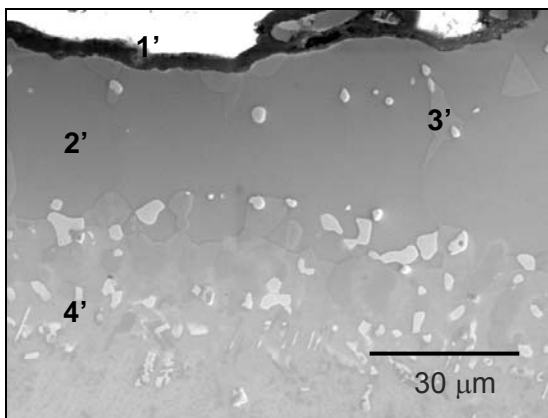
a)



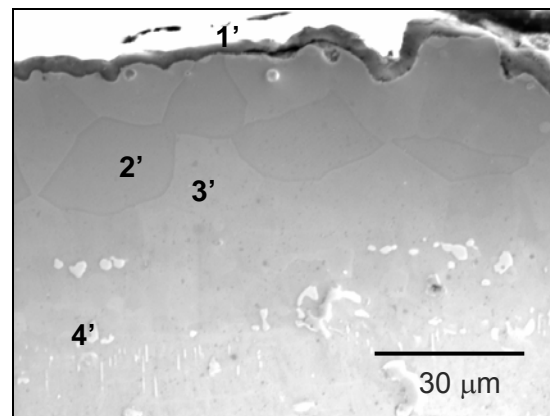
b)



c)



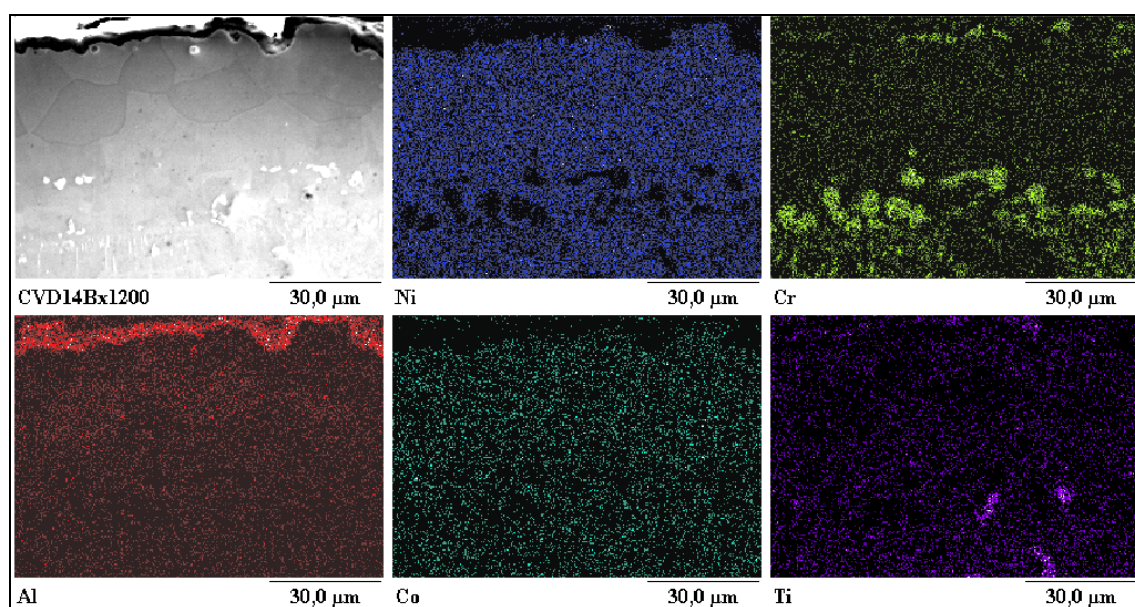
d)



e)

Figura 187. Sección transversal de René 80 con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD: a) sin ensayar (figura ya presentada como 152) b), c), d) y e) sometido a ensayo de oxidación cíclica a 1.100 °C durante a) 67, b) 146, c) 214 y d) 300 ciclos.

En la figura 177 se muestra la microestructura del recubrimiento protector en ensayo de oxidación cíclica durante diferente número de ciclos. Tras 67 ciclos de exposición al ensayo de oxidación cíclica, la capa superior de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (llamada zona 1), que estaba presente en el recubrimiento sin ensayar, ha desaparecido observándose solamente una capa superior de la fase intermetálica  $\text{NiAl}$  (zona 2') con algunas pequeñas zonas donde la concentración de aluminio se ha reducido transformándose en la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (zona 3'). A medida que aumentan el número de ciclos en ensayo, la concentración de aluminio en el recubrimiento disminuye, debido a la interdifusión con los elementos del sustrato y por la pérdida continua de la fina capa superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (zona 1'), originando que la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sea más abundante que la fase  $\text{NiAl}$  a mayor número de ciclos. La zona de difusión con precipitados de carburos (zona 4'), que también estaba presente en la muestra recubierta sin ensayar, ha aumentado significativamente su espesor debido a la continua interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato. Estos precipitados de carburo corresponden a precipitados de Cr, elemento presente en el sustrato y que tiene baja solubilidad en la fase  $\text{NiAl}$ , tal y como se observa en el mapa de distribución de elementos de la figura 178. La microestructura observada coincide con la de otros autores que han estudiado la oxidación a alta temperatura de aluminuros de níquel depositados por otras técnicas como “*pack cementation*” y “*slurry*”<sup>119,202,203</sup>.



**Figura 178.** Mapa de distribución de Ni, Cr, Al, Co y Ti del recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD sobre de René 80, sometido a ensayo de oxidación cíclica a 1.100 °C durante 300 ciclos

En el mapa de la muestra ensayada durante 300 ciclos (figura 178), se observa cómo Al se concentra en una fina capa superior formando la alúmina, además de estar difundido por todo el recubrimiento, aunque en menor concentración que en la capa de alúmina. Se observa también cómo el Ni ha difundido hacia el exterior por todo el recubrimiento formando los aluminuros de Ni. El Cr del sustrato se concentra en los precipitados de la zona intermedia formando carburos. Co y Ti también han difundido hacia el recubriendo aunque Ti lo ha hecho en menor medida que Cr.

En la tabla 58 se muestran las cuantificaciones de las distintas zonas descritas tanto del recubrimiento sin ensayar como ensayado en oxidación cíclica a 1.100 °C a diferentes ciclos.

% Peso	Zonas	Ni	Cr	Al	Co	Ti
<b>Sin ensayar</b>	1	51,05	8,39	31,97	6,79	1,80
	2	63,69	3,60	23,05	7,45	2,20
	3	44,40	21,45	15,42	10,53	8,21
<b>Ensayado 67 ciclos</b>	1'	25,02	18,73	49,03	3,66	3,57
	2'	67,77	4,37	17,52	8,70	1,65
	3'	73,37	2,75	10,97	8,67	4,24
	4'	41,01	23,34	10,00	19,75	5,90
<b>Ensayado 146 ciclos</b>	1'	2,66	17,77	51,41	0,01	28,15
	2'	67,98	4,13	17,61	8,41	1,88
	3'	75,34	2,36	9,51	8,94	3,84
	4'	53,12	22,54	13,57	8,22	2,55
<b>Ensayado 214 ciclos</b>	1'	2,60	5,39	84,33	0,15	7,17
	2'	69,15	4,44	15,83	8,79	1,79
	3'	70,93	3,19	12,48	8,79	4,60
	4'	59,42	17,19	9,20	8,19	6,00
<b>Ensayado 300 ciclos</b>	1'	2,46	8,92	85,25	0,46	2,91
	2'	70,14	4,23	17,02	7,58	1,03
	3'	75,13	3,14	10,56	8,52	2,64
	4'	54,88	25,45	8,82	7,44	3,41

**Tabla 58. Cuantificación de las zonas del recubrimiento tipo aluminuro sobre René 80 sin ensayar y a diferentes ciclos en el ensayo de oxidación cíclica a 1.100 °C.**

La concentración de Al en el recubrimiento sin ensayar estaba más repartida entre todas las zonas. En los recubrimientos ensayados se observa que el aluminio se concentra en la zona 1', la fina capa superior de alúmina. Se aprecia además que a medida que aumenta el número de ciclos de ensayo, la concentración de aluminio disminuye en todo el recubrimiento debido a la difusión interna hacia el sustrato y por su consumo en la formación de la capa superior de alúmina.

El principal mecanismo de degradación de este recubrimiento es la caída de la capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la interdifusión del Al con el sustrato: el Al difunde hacia el interior del sustrato y el Ni del material base hacia el exterior. Una vez la concentración de Al alcanza un valor crítico en la superficie en la superficie del recubrimiento, éste deja de ser protector, deteriorando la pieza base por oxidación.

Estos estudios demuestran que el recubrimiento de aluminio de Ni obtenido por MOCVD y difundido mediante tratamiento térmico protege a los componentes de las turbinas aeronáuticas y de gas frente a la oxidación a alta temperatura con cambios bruscos de la misma. El empleo de este recubrimiento protector alargará por tanto el tiempo de vida de dichos componentes y reducirá el número de paradas de las turbinas para su mantenimiento y reemplazo de componentes, lo cual supone un ahorro económico considerable y una reducción del trabajo de mantenimiento de las turbinas.

#### 4.3.2.2. Turbinas de vapor: Sustratos P92 y P91

##### 4.3.2.2.1. Ensayo de oxidación en vapor isoterma

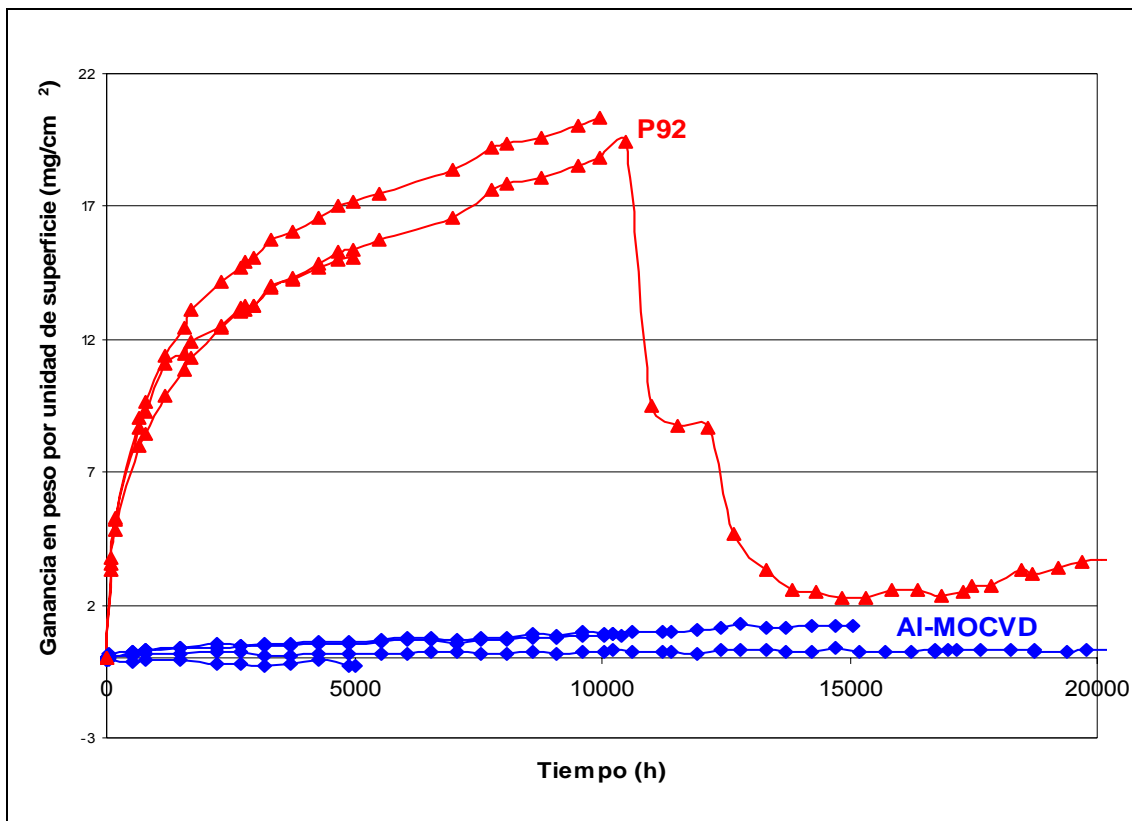
Se pretende incrementar la temperatura de operación de las turbinas de vapor de generación de energía eléctrica de 550 °C a 600 °C con el fin de aumentar su eficiencia energética y disminuir el impacto medioambiental de los gases asociados de combustión. Este incremento de temperatura supone una aceleración de los procesos de oxidación a alta temperatura por lo que para el estudio de este fenómeno se lleva a cabo un ensayo de oxidación en vapor isoterma se realizó a 600 °C,

##### 4.3.2.2.2. Oxidación en vapor a 600 °C

La figura 179 muestra los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 sin recubrir y con recubrimiento tipo aluminio por MOCVD ensayado en el horno de oxidación en vapor a 600 °C.

La curva de crecimiento del sustrato P92 sin recubrir muestra un comportamiento parabólico. Presenta un gran incremento de peso al someterse al ensayo de oxidación en vapor a 600 °C debido a la formación de una gruesa capa de óxido compuesta por dos zonas bien diferenciadas (véase microestructura de la figura 180).

Por el contrario, el recubrimiento protector tipo aluminuro de hierro obtenido por MOCVD y un tratamiento térmico de difusión aporta una resistencia muy alta frente a la oxidación en vapor a 600 °C, como se puede observar a partir de la curva gravimétrica. El sustrato P92 con recubrimiento protector presenta una ganancia de peso mucho menor, la cual se atribuye al crecimiento de la fina capa de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  protectora, pero sin mostrar evidencias de degradación en el sustrato tras 20.000 h de ensayo.



**Figura 179.** Curvas gravimétricas de P92 sin recubrir y con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C.

El sustrato P92 sin recubrimiento protector se degrada por la formación de una gruesa capa de óxido compuesta por dos zonas bien diferenciadas (figura 180a): la capa superior, pobre en Cr y rica en Fe, está formada por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), y la capa interna, más rica en Cr, está formada por una espinela mixta de

hierro y cromo  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ <sup>204,205</sup>, fases determinadas por DRX como se puede apreciar en la figura 181.

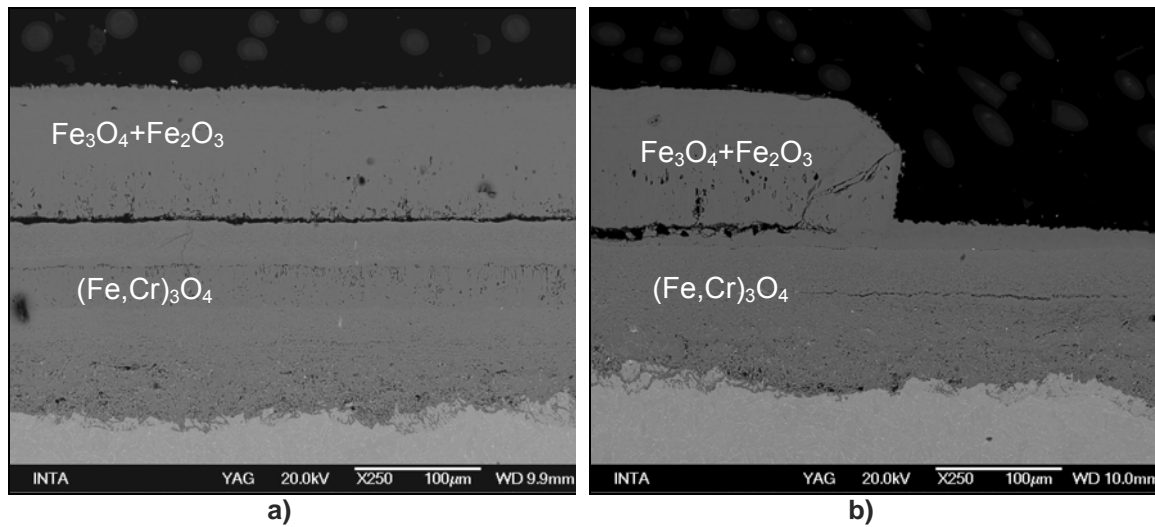


Figura 180. a) Sección transversal de P92 sin recubrir tras 10.000 h de ensayo de oxidación en vapor a 600°C; b) zona con desprendimiento de la capa superior de óxido.

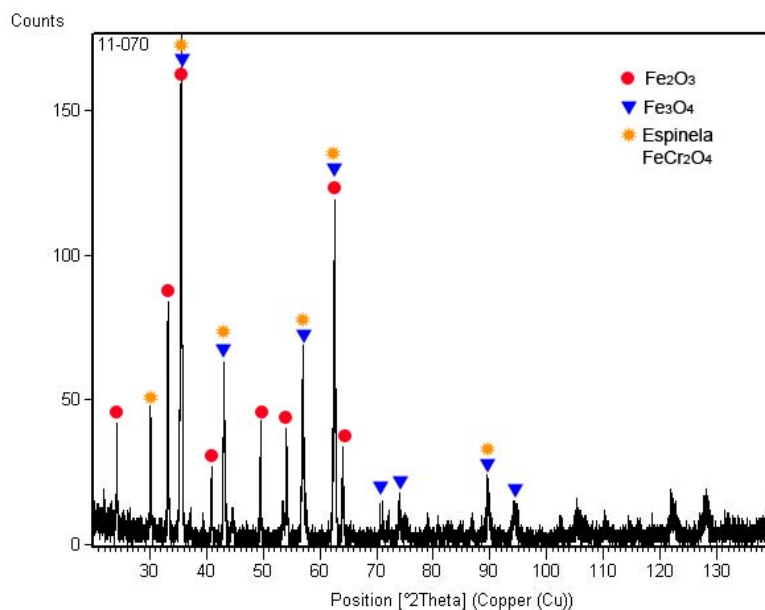


Figura 181. Espectro de difracción por rayos X del sustrato P92 sin recubrir tras 10.000 h en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C.

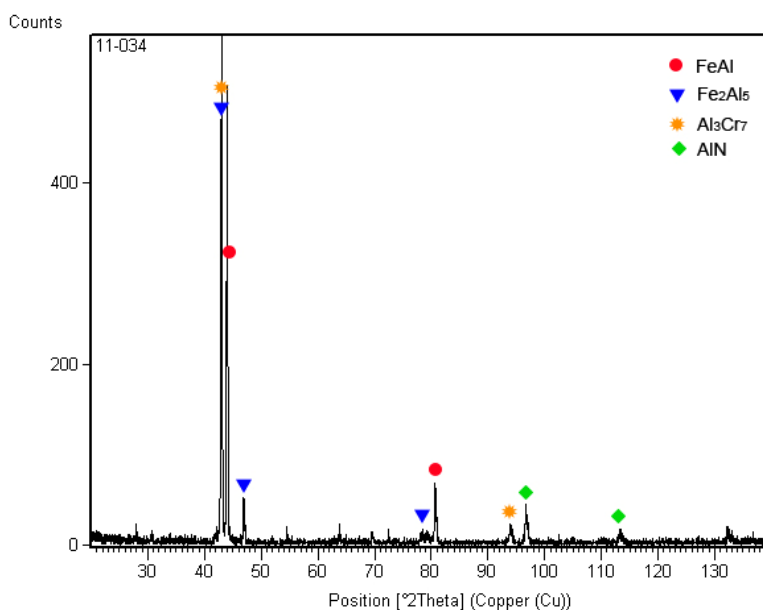
La creación de esta capa de óxido origina que un gran incremento de peso en las muestras que se observa en la gráfica de la figura 179. Transcurridas aproximadamente 10.000 h esta capa de óxido se desprende del sustrato generando



una fuerte caída de peso en la muestra (figura 180b). Los óxidos que se desprenden pueden provocar daños catastróficos en componentes de las plantas de energía que estén aguas abajo de las piezas oxidadas, por lo que es fundamental su protección frente a la oxidación en vapor a alta temperatura para evitar que ocurra esta situación.

En cambio, el sustrato P92 con el recubrimiento protector tipo aluminuro de hierro obtenido por MOCVD y un tratamiento térmico de difusión y sometido a 20.000 h de ensayo de oxidación en vapor a 600 °C no muestra evidencias de degradación. Tal y como se observa en la figura 179 presenta una ganancia de peso mucho menor que el sustrato P92 sin recubrir, inferior a 1,5 mg/cm<sup>2</sup> tras 20.000 h en ensayo, y que proviene del crecimiento de la fina capa de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protectora.

Se ha estudiado la microestructura de la muestra recubierta y ensayada mediante análisis por DRX y EDS para determinar las fases que componen las distintas capas del recubrimiento.



**Figura 182. Espectro de difracción por rayos X del sustrato P92 con recubrimiento protector de aluminuro de hierro, obtenido por MOCVD y tratamiento térmico de difusión, tras 20.000 h en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C.**

Mediante el análisis de DRX se detectaron las siguientes fases en el recubrimiento (figura 182): los aluminuros Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> y FeAl y precipitados de Al-Cr. Aunque la detección de los precipitados de AlN está en el límite de penetración de la técnica de DRX para estos recubrimientos, el equipo identificó dichos precipitados, resultado que concuerda

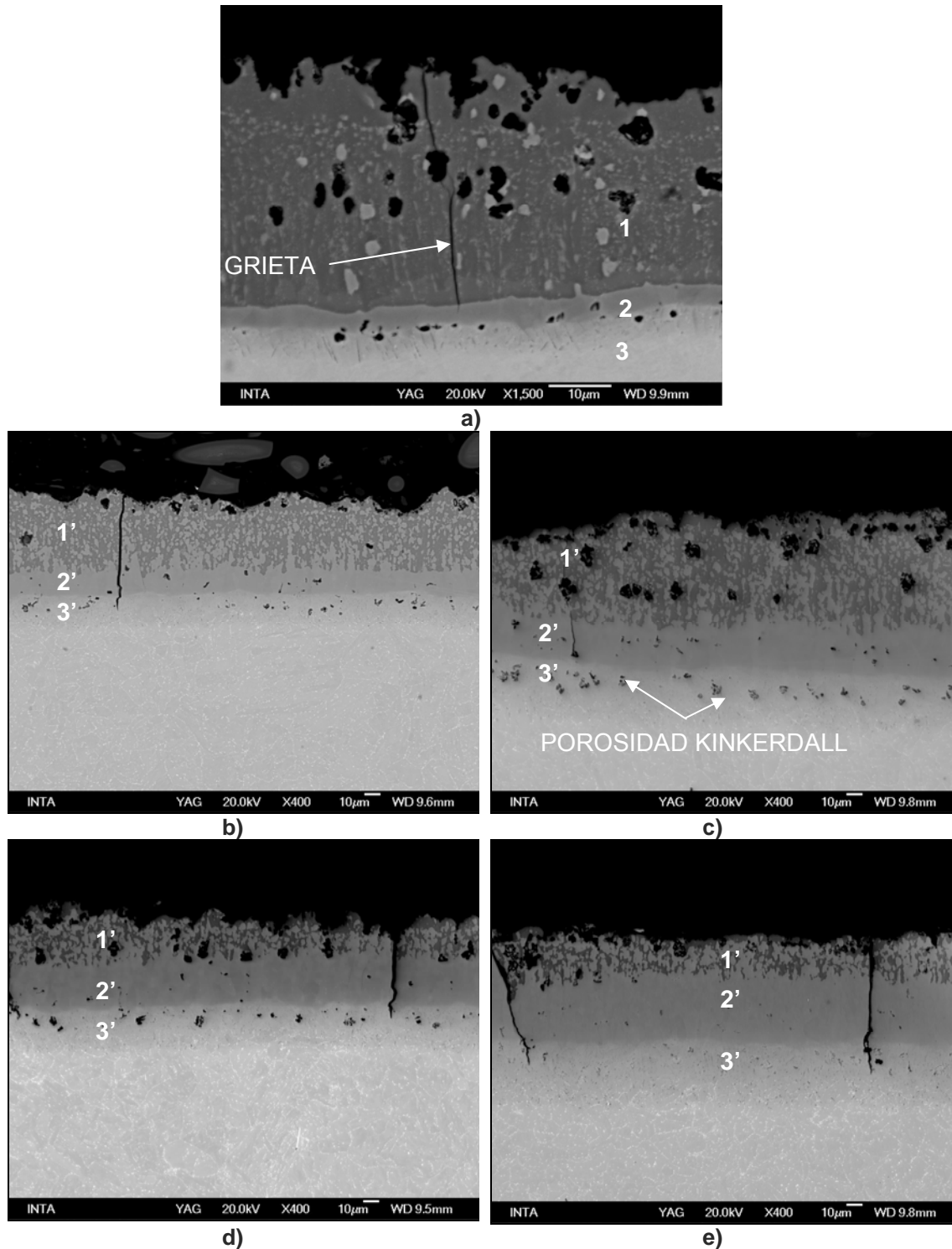


con la bibliografía<sup>195,198</sup>. La microestructura resultante es similar a la observada por otros autores en aluminuros de hierro generados por otras técnicas como “*pack-cementation*”<sup>206</sup>, “*slurry*”<sup>178,179,198,200</sup> y “CVD-FBR (“*CVD- Fluid Bed Reactor*”)<sup>204,207,208</sup> y ensayados a oxidación a alta temperatura.

En las fotografías de la sección transversal (figuras 183a a 183e) se observa una variación en los espesores de las capas que forman el recubrimiento protector. A medida que aumenta el número de horas de exposición en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C, la capa superior de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (zona 1'), que estaba presente en el recubrimiento sin ensayar (zona 1), va disminuyendo su espesor debido al agotamiento del Al por la continua difusión del Al de recubrimiento hacia el sustrato y su aportación en la formación de la fina capa de alúmina protectora de la superficie. Tras 20.000 horas de exposición, dicha capa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , prácticamente ha desaparecido (figura 183d), mientras que la capa del compuesto intermetálico FeAl (zona 2') va aumentando su espesor hasta alcanzar aproximadamente 60  $\mu\text{m}$  tras 20.000 h en ensayo. Además la zona interna de difusión con precipitados de AlN (zona 3'), que también estaba presente en la muestra sin ensayar (zona 3), también ha aumentado significativamente su espesor (40  $\mu\text{m}$ ) debido a la continua interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato.

Tras 10.000 h en ensayo se observa, en la interfase entre la zona 2' y 3', la formación de porosidad Kinkerdall<sup>62,78,195</sup> (figura 183c), formada debido a los procesos de interdifusión de Fe y Al durante el proceso de oxidación. Esto se explica porque la concentración de Al en la superficie ha disminuido lo suficientemente como para que la velocidad relativa de la difusión de Fe hacia la superficie sea mayor que la difusión del Al hacia el interior generándose la porosidad. A 20.000 h la porosidad kinkerdall disminuye, se cree que porque los gradientes de concentración se han ido igualando y por tanto ha disminuido la interdifusión del Fe y Al.

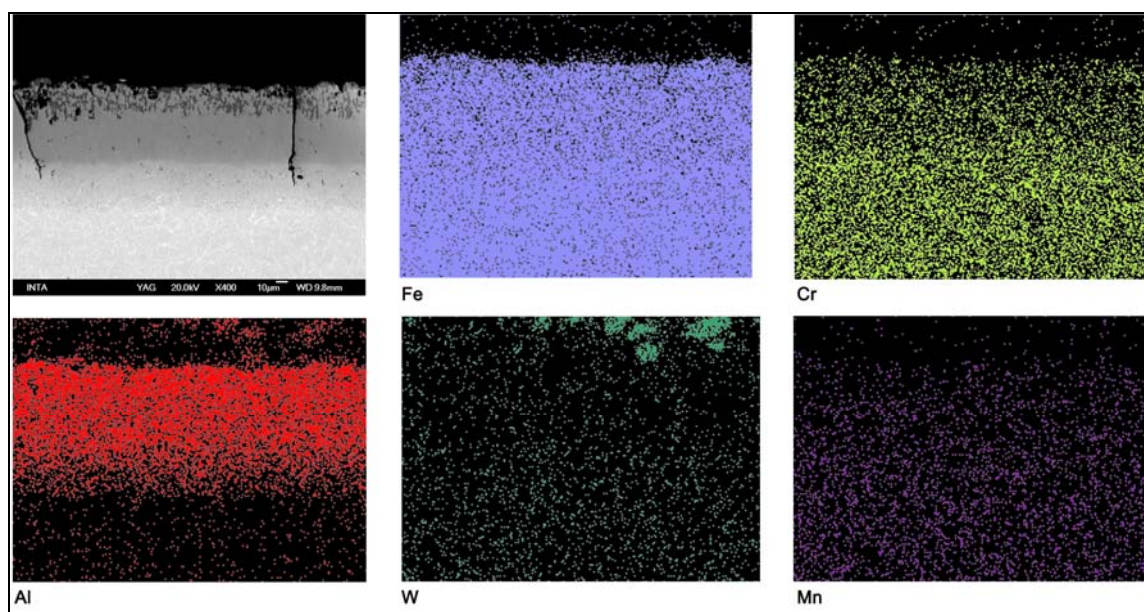
En la microestructura de las muestras ensayadas se observan las mismas grietas detectadas en las muestras sin ensayar (figura 183a). La presencia de oxígeno en el interior de la grieta demuestra la presencia de óxidos en la misma, generados por la penetración del vapor en la grieta durante la exposición en el ensayo. Como las grietas no penetran en el sustrato no afectan a la resistencia a la oxidación que el recubrimiento otorga al sustrato<sup>178</sup>.



**Figura 183.** Sección transversal de P92 recubierto con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión a 700 °C durante 10 h en vacío, a) sin ensayar y tras b) 5.000 h, c) 10.000 h, d) 15.000 h y e) 20.000 h de ensayo de oxidación en vapor a 600°C.

La figura 184 muestra el mapa de concentraciones de los elemento Al, Fe, Cr, W y Mn de la muestra recubierta y ensayada en oxidación en vapor a 600 °C durante 20.000 h.

Se observa el fenómeno de interdifusión entre el Al del recubrimiento y el Fe del sustrato P92. El aluminio difunde hacia el interior y se concentra además en una fina capa superior de alúmina<sup>178</sup>. El hierro difunde desde el sustrato hacia la superficie encontrándose presente en gran concentración por todo el recubrimiento formando aluminuros de hierro. Los elementos Cr, W y Mn, presentes en el sustrato P92, también han difundido hacia la superficie.



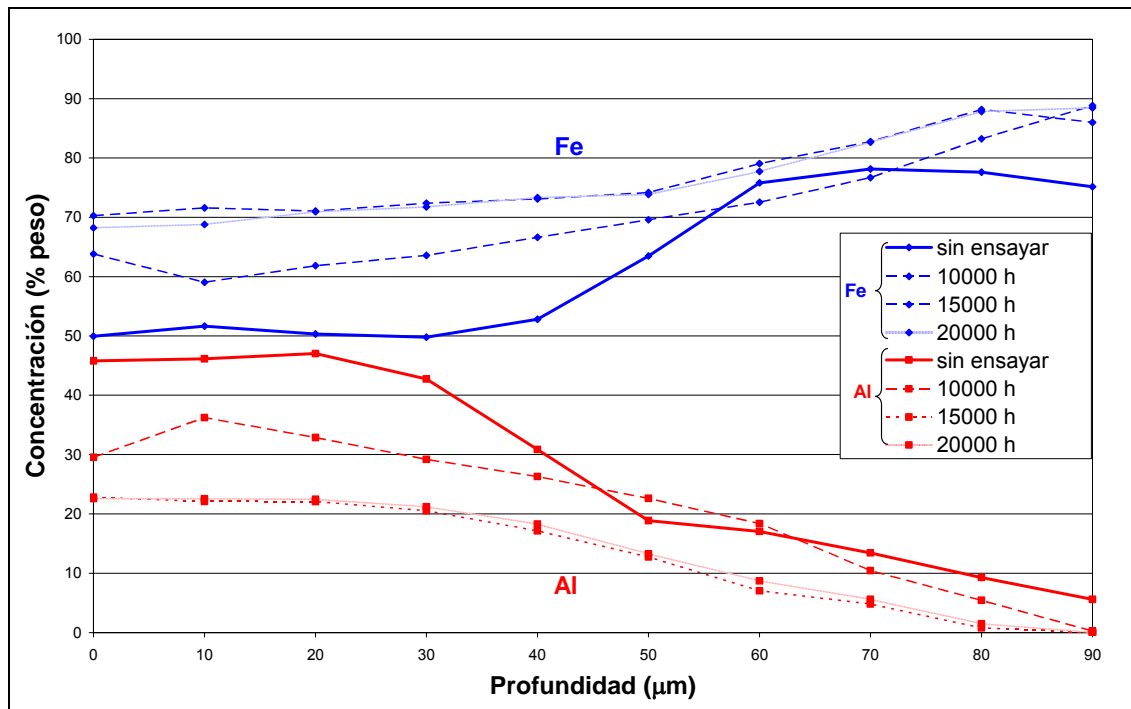
**Figura 184.** Mapa de distribución de Fe, Cr, Al, W y Mn del recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD sobre P92, tras 20.000 h en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C.

Los perfiles de concentración del Al y Fe (figura 185) muestran que hay una interdifusión entre el Al y el Fe, el primero desde el recubrimiento hacia el sustrato y el segundo desde el sustrato hacia el recubrimiento.

A medida que transcurren las horas en el ensayo de oxidación a 600 °C se observa una disminución en la concentración de Al en el recubrimiento, debido a la interdifusión hacia el sustrato y su gasto en la formación de la capa superior de alúmina. La curva de concentración del Al se va suavizando debido a esa difusión. Por tanto, a medida que transcurren las horas en ensayo se va agotando la reserva de Al en la fase FeAl del recubrimiento de forma que tras 10.000 h en ensayo la concentración de Al en la fase FeAl ha disminuido en un 20 % y a las 20.000 h en prácticamente un 50 %.

El perfil de concentración del hierro también varía con el transcurso de las horas, se va suavizando debido a que el Fe se difunde hacia el exterior de forma que la

concentración de Fe se va igualando en todo el recubrimiento. Lo mismo ocurre con otros componentes del sustrato P91 como el W, Cr y Mn, tal y como se vio en el mapa de concentraciones de la figura 184.



**Figura 185.** Perfil de concentraciones del Fe y Al en peso del recubrimiento tipo aluminuro obtenido por MOCVD sobre P92, sin ensayar y tras 10.000 h, 15.000 h y 20.000 h en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C

Se puede concluir por tanto que la degradación del recubrimiento protector ocurre por la interdifusión con el sustrato y como resultado se observa:

- Disminución de la concentración del Al en la superficie
- La generación de precipitados aciculares de AlN de forma que a medida que aumentan la horas en ensayo crece la zona 3' con los precipitados de AlN.
- La aparición de la porosidad Kinkerdall en la interfase recubrimiento-sustrato.

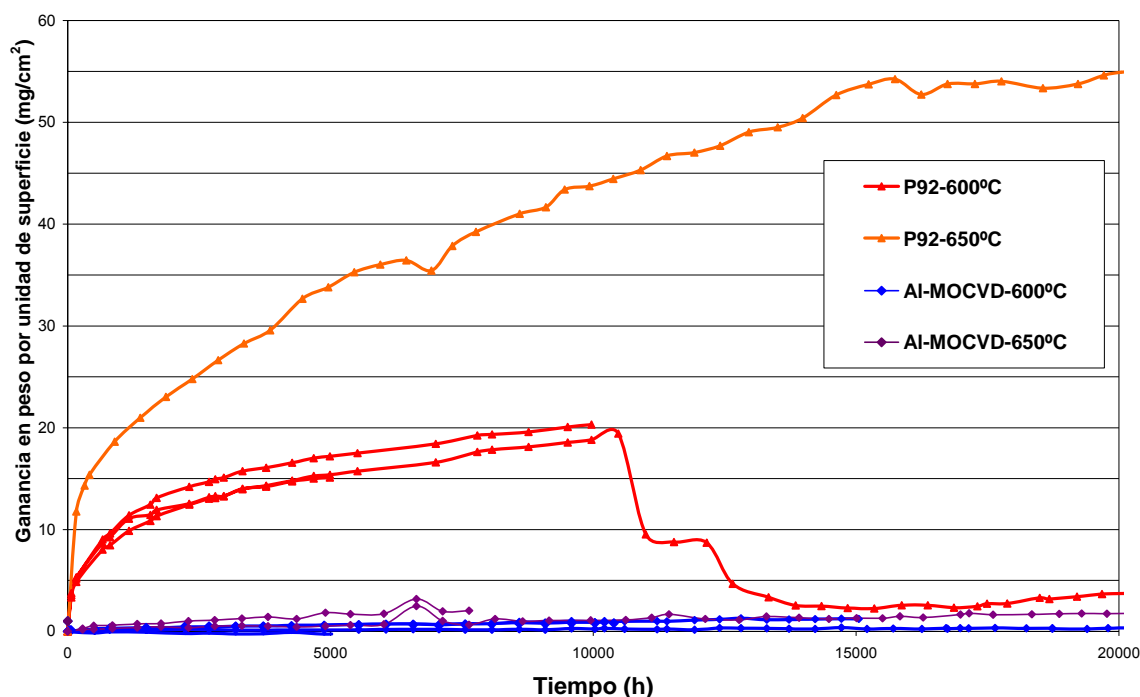
Una vez la concentración de Al alcanza un valor crítico en la superficie en la superficie del recubrimiento, éste deja de ser protector, deteriorando la pieza base por oxidación.

#### 4.3.2.2.3. Comparación con ensayo de vapor isoterma a 650 °C

Se tiene previsto en un futuro aumentar aún más la temperatura de operación de las turbinas de vapor de nueva generación, hasta 650 °C, por lo que se realizó el mismo

ensayo en vapor isoterma a 650 °C y cuyos resultados se comparan a continuación con los obtenidos en el ensayo de vapor isoterma a 600 °C.

La figura 186 muestra los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 sin recubrir y con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD ensayado en el horno de oxidación en vapor a 600 °C y 650 °C.



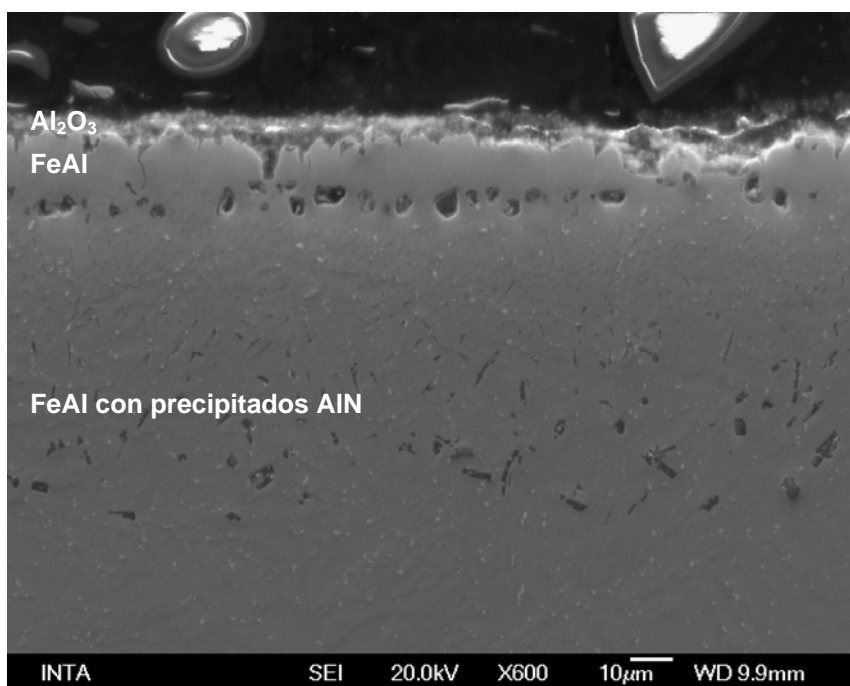
**Figura 186.** Comparativa de curvas gravimétricas de P92 sin recubrir y con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C y 650 °C.

Como ya se discutió en los resultados del ensayo de vapor isoterma a 600 °C el incremento de peso del sustrato P92 sin recubrir se debe a la formación de una gruesa capa de óxido. En esta gráfica comparativa se observa cómo este incremento de peso es muy inferior, alrededor de 65% menor, en las muestras de P92 ensayadas a 600 °C que las ensayadas a 650 °C. Por lo que se llega a la conclusión que a medida que se aumenta la temperatura del ensayo, el proceso de oxidación es más agresivo.

A partir de la curva gravimétrica se observa además que el recubrimiento protector tipo aluminuro de hierro obtenido por MOCVD y un tratamiento térmico de difusión aporta también una resistencia muy alta frente a la oxidación en vapor a 650 °C, sin mostrar evidencias de degradación en el sustrato. Las muestras con recubrimiento protector

ensayadas a 650 °C mostraron una ganancia de inferior a 2 mg/cm<sup>2</sup>, algo superior a que las muestras ensayadas a 600 °C que alcanzaron 0,5 mg/cm<sup>2</sup>, tras 20.000 h en ensayo. En ambos casos este pequeño incremento de peso proviene del crecimiento de la fina capa de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protectora.

La microestructura observada en la muestra ensayada a 650°C (figura 187) es la similar que en la que se sometió a ensayo a 600°C sólo que en este caso, tras 40.000 h de ensayo, la capa exterior Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, que estaba presente en la muestra con recubrimiento sin ensayar (figura 183a), ha desaparecido debido al agotamiento del Al del recubrimiento por la continua difusión hacia el sustrato y su aportación en la formación de la fina capa de alúmina protectora de la superficie, observándose solamente una capa superior del compuesto intermetálico FeAl. La zona interna con precipitados de AlN ha aumentado considerablemente su espesor hasta 50 µm.



**Figura 187. Sección transversal de P92 recubierto con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión a 700 °C durante 10 h en vacío tras 40.000 h de ensayo de oxidación en vapor a 650°C.**

Como conclusión se tiene que el recubrimiento de aluminuro de Fe obtenido por MOCVD y difundido mediante tratamiento térmico protege a los componentes de las turbinas de vapor de nueva generación, que tienen previsto operar entre 600 °C y 650

°C, de la oxidación que tiene lugar a estas temperaturas y ambiente oxidante. El empleo de este recubrimiento protector permite aumentar la temperatura de operación de las turbinas hasta 650 °C, que de otra manera sería imposible, originando un aumento en la eficiencia de la planta de generación de energía eléctrica y un avance medioambiental. Además aumentará el tiempo de vida de los componentes de las turbinas y de las conducciones del evaporador de la caldera, lo cual supondrá un ahorro económico considerable y una reducción del trabajo de mantenimiento de los componentes de las turbinas.

#### 4.3.2.2.4. Ensayo de corrosión a 600 °C

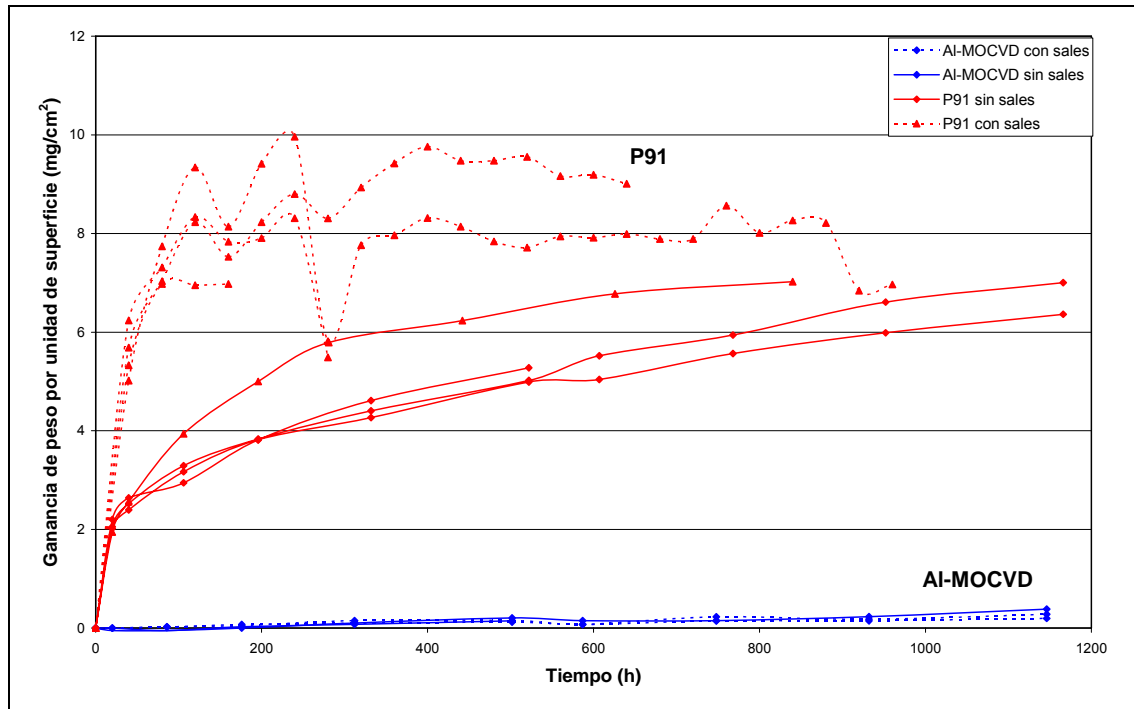
Mediante el ensayo de corrosión se pretende emular el proceso de corrosión que ocurre en el exterior de los tubos del cambiador de calor que están expuestos a la atmósfera altamente corrosiva de la caldera de una central eléctrica y depósitos de escorias, también de la caldera, que se depositan sobre la superficie de los tubos.

Los ensayos de corrosión se realizaron a 600 °C en una atmósfera corrosiva constituida por 14% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 1% O<sub>2</sub>, 0.1% SO<sub>2</sub>, 0.01% HCl, resto N<sub>2</sub> (% en volumen), cuya composición ha sido cedida por Endesa a partir de la composición típica de las atmósferas de diferentes centrales térmicas pertenecientes a Endesa. Además estos ensayos se llevaron a cabo con y sin depósitos de escorias de la planta de generación de energía eléctrica de Compostilla perteneciente a Endesa. Los depósitos sólidos consisten en una mezcla de cenizas extraídas de una de las calderas de la central de Compostilla con 14% en peso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y con 1% en peso de KCl añadido, para convertirlo en un ambiente aún más agresivo<sup>46,180,203</sup>. Distintos autores han considerado que los efectos corrosivos en las calderas, tanto de carbón como de biomasa, generalmente se deben a los altos contenidos de cloruros alcali, tanto en gas (HCl) como en las escorias (KCl)<sup>180</sup>.

El material base ensayado fue el acero ferrítico P91, de características muy similares y parecido comportamiento frente a la corrosión que el acero ferrítico P92, empleado en los ensayo de oxidación en vapor.

Se han comparado los resultados del ensayo del acero ferrítico P91 sin recubrir con los del mismo pero con recubrimiento protector tipo aluminuro. La figura 188 muestra los resultados gravimétricos del ensayo. En ambos ensayos, con y sin escoria, el sustrato P91 mostró alto grado de corrosión, mientras que el mismo sustrato con el

recubrimiento protector tipo aluminuro apenas sufre daños de corrosión, ni siquiera en presencia de escorias.



**Figura 188. Curvas gravimétricas de P91 sin recubrir y con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD en ensayo de corrosión con y sin sales a 600 °C.**

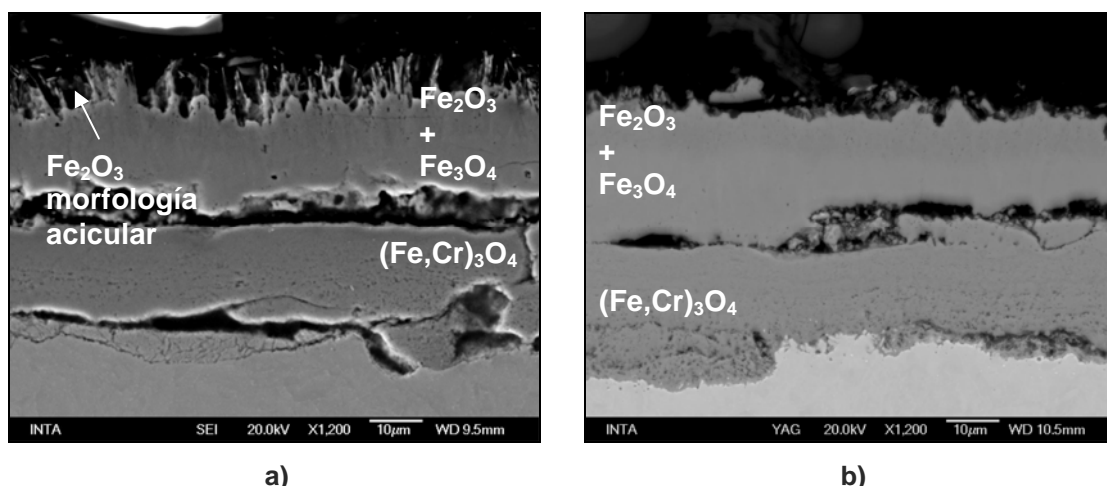
La curva de crecimiento del sustrato P91 sin recubrir muestra un comportamiento parabólico. Aunque otros autores<sup>209,210</sup> emplearon vapor de agua en concentraciones inferiores, 7 % en volumen, también obtuvieron resultados de una elevada variación de peso, 10 mg/cm<sup>2</sup>, que pudo ser debida al bajo contenido de Cr, menor a 1% en peso, en su sustrato de ensayo el acero 71439. Aunque en este trabajo de investigación se ha empleado una atmósfera con mayor contenido de vapor de agua, 10 % en volumen, la ganancia de peso del P91 ha sido de hasta 7 mg/cm<sup>2</sup>, inferior que otros autores<sup>209,210</sup>, debido a que el sustrato P91 contiene 9,20 % en peso de Cr. Las pequeñas fluctuaciones que se observan en las curvas de las muestras del sustrato P91 sin recubrir y ensayadas con sales se debe a restos de sales que no se han eliminado en la limpieza de las muestras.

Comparando los resultados del sustrato P91 ensayado con escoria y sin escoria, se observa que, en el caso del ensayo con escoria, el sustrato sufre mayor degradación pues las muestras presentan mayor ganancia de peso o lo que es lo mismo, se forma mayor cantidad de óxidos. Sin embargo esta diferencia de comportamiento frente a la corrosión con y sin escorias no se aprecia en el caso del sustrato con el



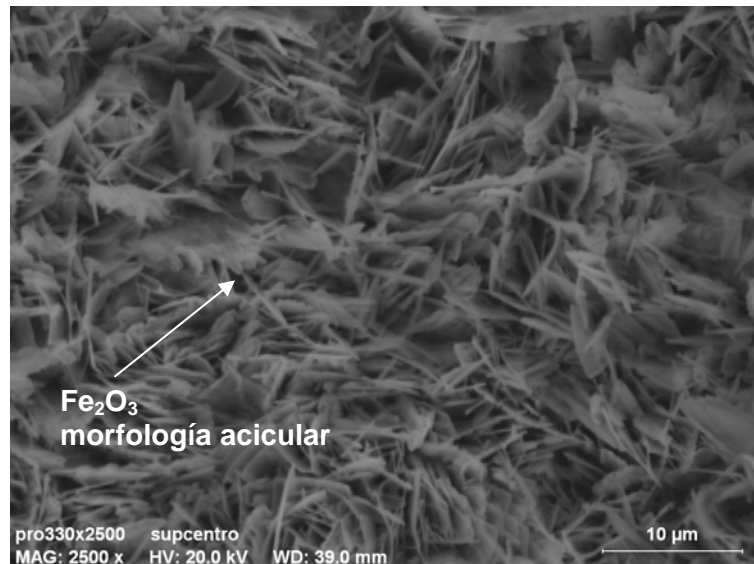
recubrimiento protector, presentando todas las muestras ensayadas la misma tendencia y valores de ganancia de peso. En P91 con el recubrimiento protector la ganancia en peso se reduce en un orden de magnitud, presentando valores de  $0,15 \text{ mg/cm}^2$  hasta  $0,38 \text{ mg/cm}^2$  tras 1.000 h en ensayo, que son atribuidos a la capa de alúmina protectora que se forma en la superficie.

Analizando la microestructura de las muestras de P91 sin recubrimiento protector ensayadas sin escorias a 500 h y 1.150 h (figuras 189a y 189b respectivamente) se observa la típica estructura de dos capas de óxido separadas por un espacio de la superficie metálica original, evidencia de que hay descascarillado, que ya se ha descrito en bibliografía<sup>180</sup>. La capa interna crece hacia el sustrato por difusión del oxígeno hacia el interior a través de las grietas y poros del óxido mientras que la capa externa crece hacia la superficie por difusión del hierro a través de la capa interna<sup>57</sup>.

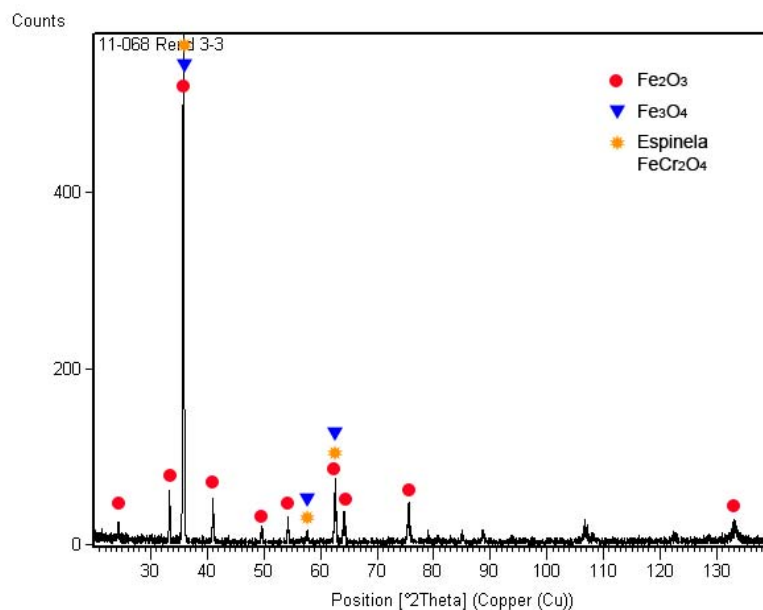


**Figura 189. Sección transversal del sustrato P91 sin recubrir sometido a ensayo de corrosión a 600 °C a) sin sales durante 500 h, b) sin sales durante 1.150 h.**

En análisis de EDS y DRX (figura 191) se determinó que la capa de óxido exterior, libre de Cr, está formada por dos óxidos de hierro cuya distinción es difusa: en la superficie una fina capa de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) más oscura que forma agujas (figura 190) y más interna una capa más gruesa de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Por otro lado la capa interna de óxido con contenidos en Cr que es más porosa y está separada parcialmente de la capa de óxido superior consiste en una espinela mixta de hierro y cromo  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ .

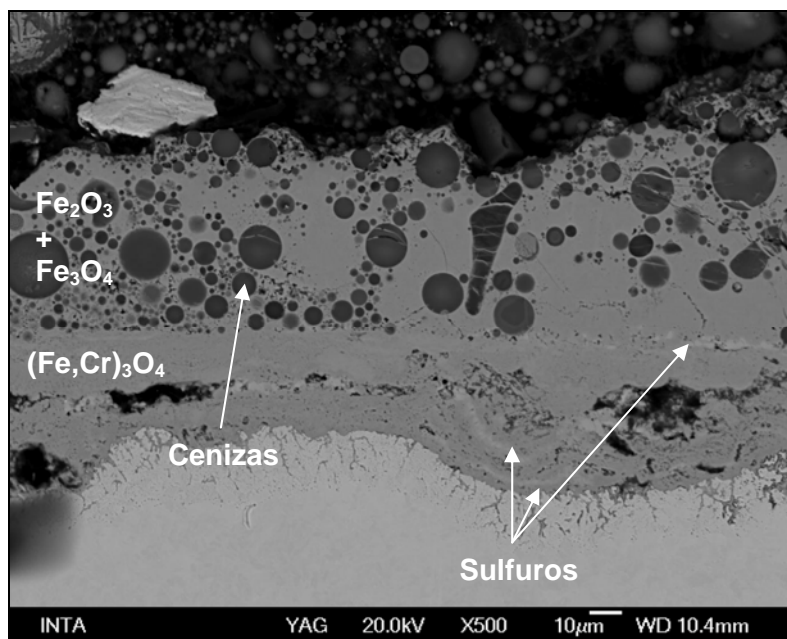


**Figura 190.** Agujas de óxido hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la superficie del sustrato P91 sin recubrir sometido a ensayo de corrosión a 600 °C sin sales durante 500 h.



**Figura 191.** Espectro de difracción por rayos X del sustrato P91 sin recubrir tras 1.000 h en ensayo de corrosión sin sales.

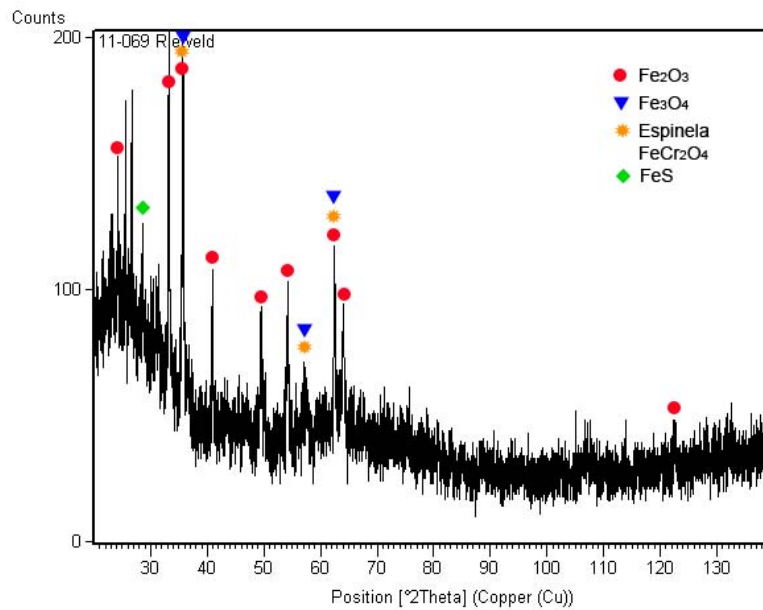
Las muestras de sustrato P91 ensayadas con sales hasta 1.000 h también se han analizado por EDS y DRX (figuras 192 y 193) detectándose la misma distribución de capas de óxido de la capa de óxido, una externa de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) y una capa interna de espinela mixta de hierro y cromo (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>180</sup> que apenas se detecta en DRX.



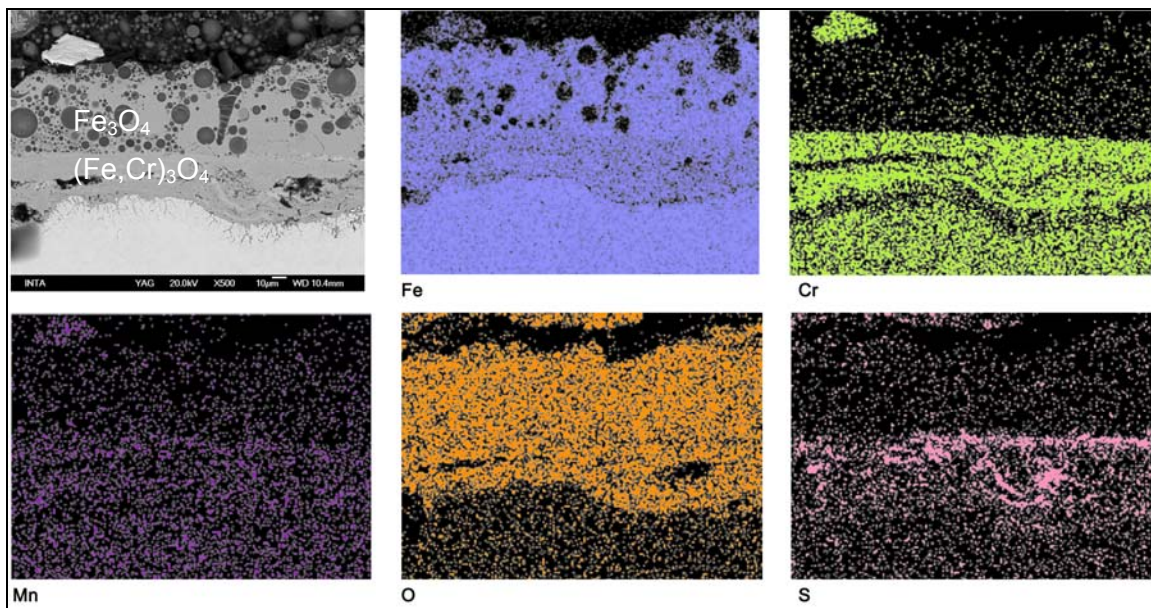
**Figura 192. Sección transversal del sustrato P91 sin recubrir sometido a ensayo de corrosión a 600 °C con sales durante 1.000 h.**

En el caso de las muestras ensayadas con sales esta capa interna de la espina mixta con Cr está formada por dos capas bien diferenciadas: una inferior muy porosa que está en contacto con el sustrato y que contiene 4-6 % de Cr atómico<sup>180</sup> y una inmediatamente superior más densa con menor contenido en Cr, 2-3 % de Cr atómico, porcentajes de Cr detectados mediante análisis por EDS.

El mapa de distribución de elementos de una muestra sometida al ensayo de corrosión con sales (figura 194) concuerda con la distribución de fases en las capas explicada en los párrafos anteriores. Se observa además una acumulación de sulfuros en interfase metal-óxido, sin detectarse trazas de los sulfuros en las capas de óxido. Parece que el azufre forma precipitados en combinación con el manganeso. Existe bibliografía de la afinidad que tiene el manganeso por el azufre para formar sulfuro de manganeso, incluso en aleaciones con contenidos de manganeso inferiores a 1 % en peso<sup>211,212</sup>. Por tanto es entendible que el azufre proveniente del SO<sub>2</sub> de la atmósfera corrosiva reaccione preferiblemente con el manganeso del acero ferrítico para formar sulfuros de manganeso aunque en el análisis por DRX no se detectó. Tuurna et al también detectaron la formación de sulfuros de azufre en la interfase metal-óxido, pero no en la capa interna de óxido<sup>57</sup>.



**Figura 193.** Espectro de difracción por rayos X del sustrato P91 sin recubrir tras 1.000 h en ensayo de corrosión con sales.

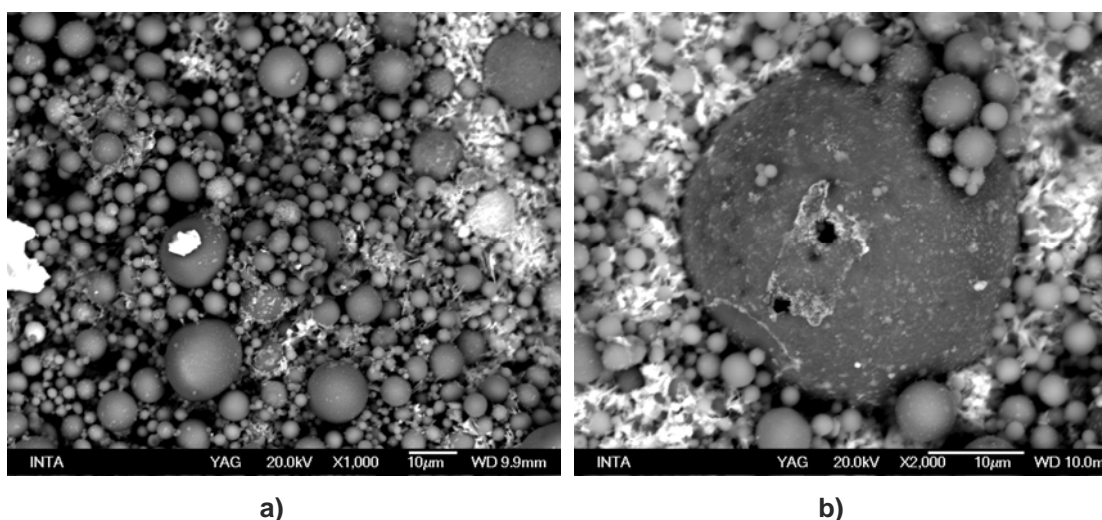


**Figura 194.** Mapa de distribución de O, Fe, Cr, S y Mn una muestra de P91 sin recubrir tras 1.000 h en ensayo de corrosión con sales a 600 °C

En la microestructura del sustrato P91 sometido a ensayo de corrosión con sales a 600 °C se observan claramente formas circulares huecas pero sólo en la capa superior de óxidos de hierro. Se ha estudiado su formación por dos posibles causas concluyendo que son las cenizas que se incorporaron al ensayo y que se han quedado

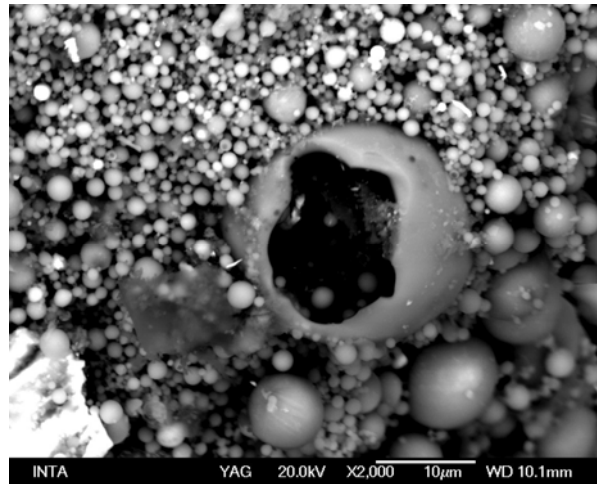
embebidas dentro de la capa superior de óxidos de hierro. La otra causa posible estudiada fue debido a la evaporación del cloro volatilizado, proveniente de las sales de KCl incorporado a la mezcla de cenizas para hacerla más agresiva, y su subsecuente reacción con el oxígeno gaseoso de la atmósfera del ensayo, hipótesis apoyado por bibliografía<sup>56</sup>. Según esta hipótesis las fases de cloruros en estado gaseoso no se convierten en óxidos en el interior de la capa de óxido que cubre el sustrato, sino que difunden en el flujo gaseoso de la atmósfera corrosiva y se lleva la materia perdida del espécimen. Para aclarar cual de las dos hipótesis era la correcta se hizo un análisis en detalle de las formas esféricas observadas a la vez que de las cenizas mediante el microscopio de electrónico de barrido.

A continuación se observan dichas partículas esféricas presentes por toda la superficie de la probeta del sustrato P91 ensayada (figuras 195a y 195b).



**Figura 195. a) Partículas esféricas presentes en la superficie del sustrato P91 sin recubrir sometido a ensayo de corrosión a 600 °C con sales durante 1.000 h. b) detalle de una de las partículas esféricas.**

En la figura 196 se observar una fotografía en detalle de las cenizas empleadas en el ensayo de corrosión con sales. Se tratan de cenizas provenientes de una caldera de una planta de generación de energía eléctrica en la que se emplea carbón. Son cenizas volantes que se caracterizan por ser huecas y de tamaño pequeño (10 micras o menor).



**Figura 196. Cenizas empleadas en el ensayo de corrosión por sales.**

A simple vista se observa que las partículas esféricas de las probetas ensayadas y las cenizas tienen una morfología y tamaño similar. Mediante un análisis comparativo por EDS se detecta que la composición de las cenizas y las partículas esféricas es la misma, ambas están formadas principalmente por óxidos de Fe, Al y Si además de otros elementos minoritarios (K, Na, Mg, Ti y Ca) también presentes en las cenizas y las burbujas (Tabla 59).

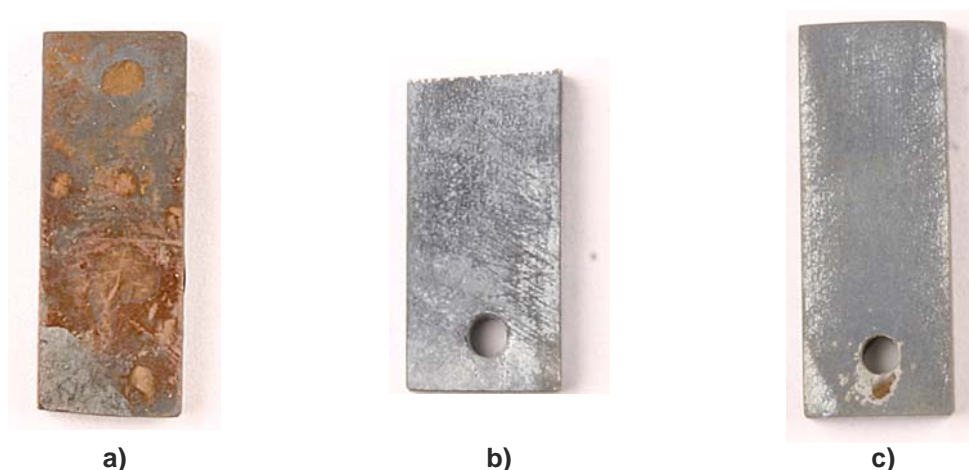
%wt	O	Si	Al	Fe	K	Na	Mg	Ti	Ca
<b>Partículas esféricas</b>	47	21	13	11	4	2	0.3	0.5	1
<b>Cenizas</b>	48	21	15	9	3	0.5	0.9	1	1.4

**Tabla 59. Análisis cuantitativo por EDS de las partículas esféricas del sustrato P91 sin recubrir sometido a ensayo de corrosión a 600 °C con sales durante 1.000 h y de las cenizas empleadas en dicho ensayo (%wt).**

A partir de la comparación morfológica y del análisis cuantitativo de las cenizas y las partículas esféricas se concluyó que la hipótesis correcta es que dichas partículas son las cenizas empleadas en el ensayo que han quedado embebidas dentro de la capa superior de óxidos de hierro. Esto demuestra que la capa de óxido superior crece hacia el exterior por difusión del Fe del sustrato.

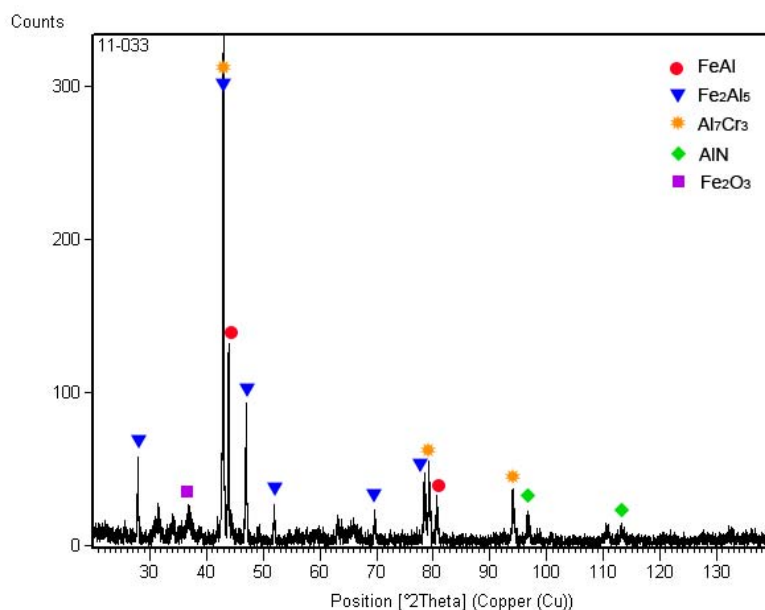
Las imágenes macroscópicas (figura 197) muestran como las probetas de P91 con el recubrimiento protector no presentan productos de corrosión tras 500 h e incluso 1.150 h en ensayo, mientras que el sustrato sin recubrimiento sí que tiene evidencias de corrosión con tonalidad rojiza debido a los óxidos de hierro.





**Figura 197.** Fotos de la superficie de las muestras sometidas a ensayo de corrosión sin sales a 600 °C: a) sustrato P91 sin recubrir durante 1150 h en ensayo; b) y c) P91 con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD durante 500 h y 1150 h respectivamente.

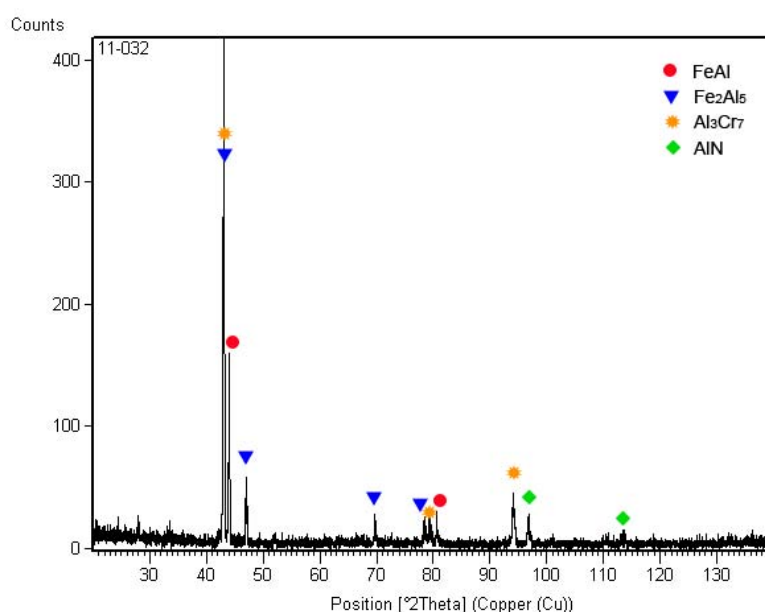
Se ha estudiado la microestructura de la muestra recubierta y ensayada mediante análisis por DRX y EDS (figuras 198 y 199) para determinar las fases que componen las distintas capas del recubrimiento.



**Figura 198.** Espectro de difracción por rayos X del sustrato P91 con recubrimiento protector de aluminuro de hierro tras 1.000 h en ensayo de corrosión sin sales.

Se observa la misma microestructura en las muestras de P91 recubiertas y ensayadas en el ensayo de oxidación en vapor: una pequeña capa de óxido de  $\text{Al}^{209}$ , que ha sido identificada por EDS (zona 1'). Inmediatamente debajo de la capa de alúmina se ha

detectado otra capa (zona 2') compuesta por  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ya presente en el recubrimiento de la muestra sin ensayar en la zona 1. Está presente además otra capa inferior del compuesto intermetálico protector  $\text{FeAl}$  (zona 3'). Por último se detecta la zona interna de difusión (zona 4') con precipitados aciculares de  $\text{AlN}$  en su seno, formados durante el tratamiento térmico de difusión, proviniendo el nitrógeno del substrato por la difusión desde el mismo. Al igual que en el ensayo de oxidación en vapor, aunque la detección de los precipitados de  $\text{AlN}$  está en el límite de penetración de la técnica de DRX para estos recubrimientos, el equipo identificó dichos precipitados, resultado que concuerda con la bibliografía<sup>195,198</sup>.



**Figura 199. Espectro de difracción por rayos X del sustrato P91 con recubrimiento protector de aluminio de hierro tras 1.000 h en ensayo de corrosión con sales.**

En las fotografías de la sección transversal (figuras 200a y 200b) se observa una variación en los espesores de las capas que forman el recubrimiento protector. A medida que aumentan el número de horas de exposición en el ensayo de corrosión el espesor de la capa  $\text{FeAl}$  (zona 3') aumenta mientras que la capa  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (zona 2') disminuye. Por ejemplo el recubrimiento ensayado sin escorias durante 500 h (figura 200a) presenta un espesor aproximado de 50  $\mu\text{m}$  para la capa  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y 10  $\mu\text{m}$  para la capa de  $\text{FeAl}$ . Si se prolonga el ensayo hasta 1.150 h (figura 200b) la capa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  disminuye hasta 30-40  $\mu\text{m}$  y la capa de  $\text{FeAl}$  aumenta hasta 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Además la capa interna de la zona de difusión (zona 4') aumenta su espesor a medida que transcurren las horas en ensayo debido a la continua interdifusión entre el



recubrimiento y el sustrato, pasando de un espesor de 10  $\mu\text{m}$  a 500 h en ensayo hasta casi 20  $\mu\text{m}$  a 1.150 h en ensayo.

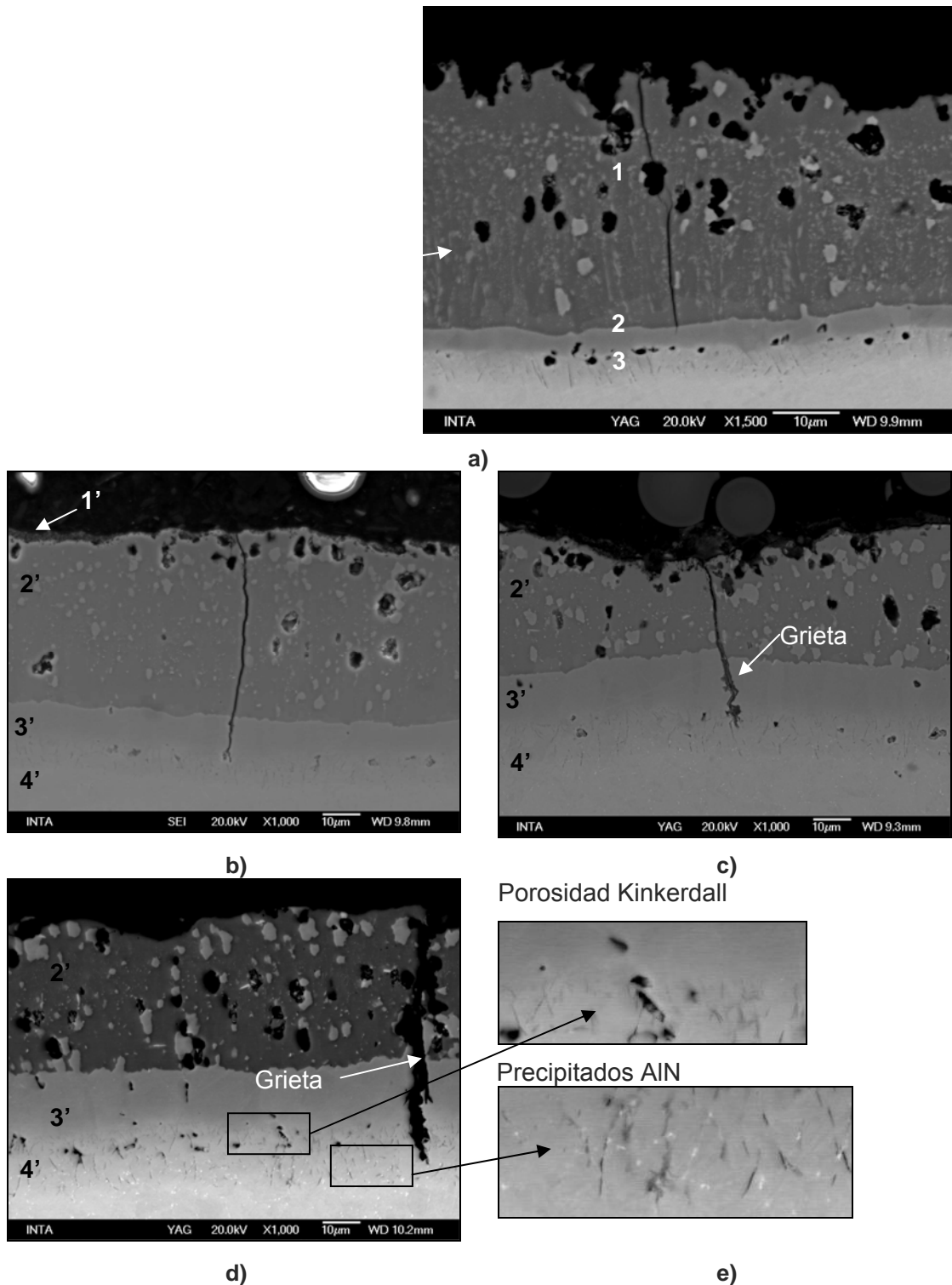
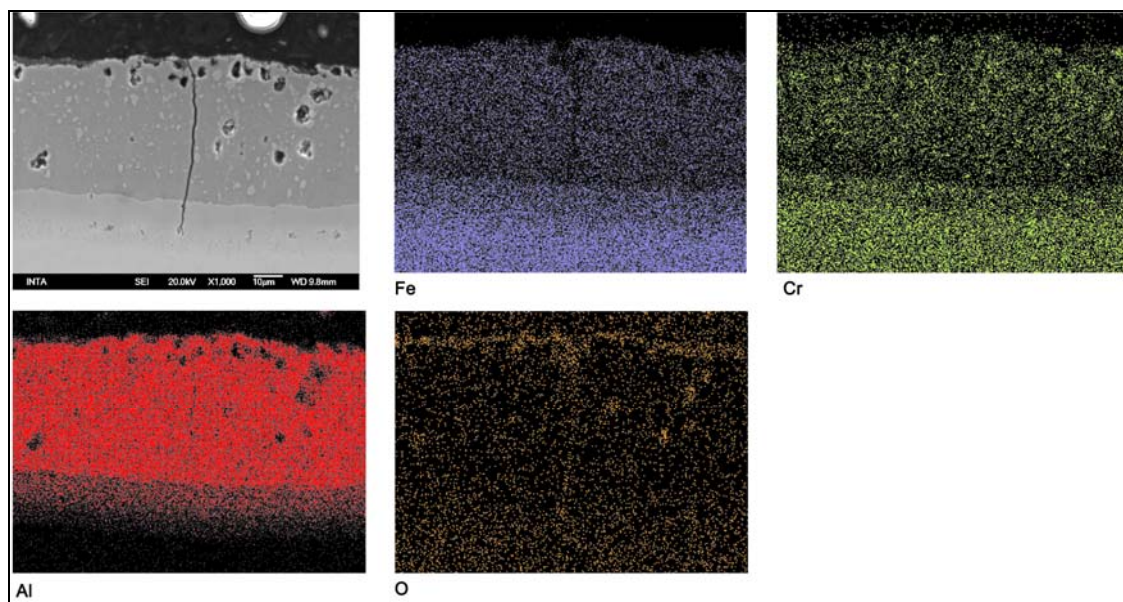


Figura 200. Sección transversal del sustrato P91 con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD a) sin ensayar, y sometido a ensayo de corrosión a 600°C b) sin sales durante 500 h, c) sin sales durante 1.150 h, d) con sales durante 1.000 h y e) detalle de la figura 200d: porosidad Kirkendall vista en la sección transversal y precipitados de AlN.

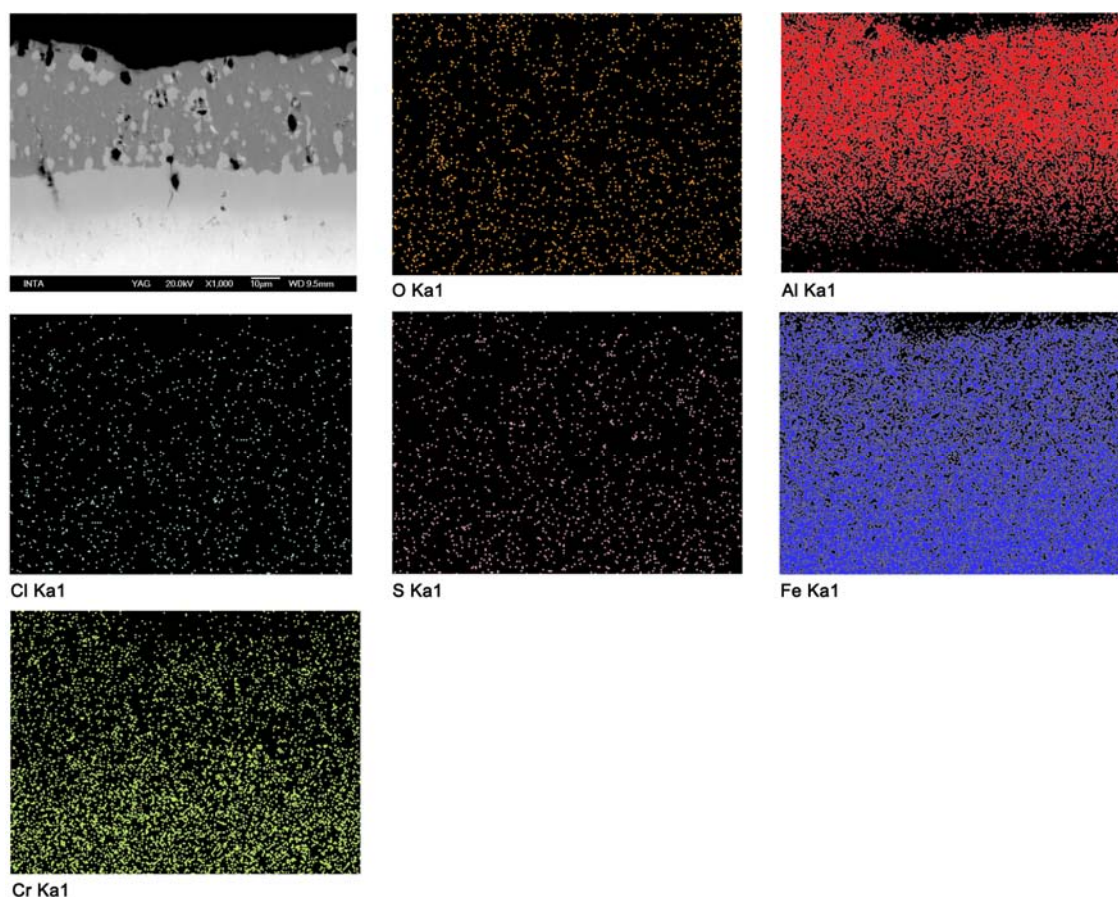
En la microestructura de las muestras ensayadas se observan las mismas grietas detectadas en las muestras sin ensayar (figura 200). Como se explicó en apartados anteriores (apartado 4.2.1.2) la aparición de estas grietas puede ser debido a una diferencia de coeficientes de expansión térmicos entre el recubrimiento y el sustrato. Estas grietas van desde la superficie de la probetas hasta la interfase sustrato/recubrimiento, y no se propagan hacia el interior del material base ferrítico. Durante la exposición a la atmósfera corrosiva en el ensayo, los gases corrosivos pueden penetrar por las grietas del recubrimiento lo que explicaría la formación de óxidos en el interior de las grietas. En el mapa de la figura 201 se observa claramente la presencia de oxígeno en el interior de la grieta lo que evidencia la formación de óxidos.

Por otro lado se observa también la presencia de poros cerca de la interfase sustrato/superficie, por debajo de la zona 3' de FeAl (figura 200e). Esto puede ser debido, al igual que ocurría en el ensayo de oxidación en vapor, por el efecto de Kirkendall entre el sustrato ferrítico y la fase FeAl, o lo que es lo mismo, los procesos de interdifusión de Fe y Al durante el proceso de oxidación<sup>62,78,195</sup>.



**Figura 201.** Mapa de distribución de Cr, Fe, Al y O del recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD sobre P91, tras 500 h en ensayo de corrosión sin sales a 600 °C.

En los mapas de la muestras recubiertas y ensayadas en el ensayo de corrosión a 600 °C sin escorias durante 500 h y con escorias durante 1.000 h (figuras 201 y 202 respectivamente), se pueden observar la distribución de las distintas capas y el efecto de la interdifusión del Al y el Fe ya explicados en párrafos anteriores. Se destacan otros elementos como el Cr que proviene del substrato ferrítico P91 y se encuentra disperso por todo el recubrimiento hasta la superficie por difusión desde el substrato a través del recubrimiento. Además se observa, en el caso de la muestra ensayada en corrosión con sales, elementos como azufre y cloro dispersos por todo el recubrimiento, que provienen de los depósitos de escorias de empleados durante el ensayo ( $\text{KCl}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )<sup>57,213</sup>.



**Figura 202.** Mapa de distribución de Al, Cr, Fe, O, S y Cl del recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD sobre P91, tras 1000 h en ensayo de corrosión con sales a 600 °C

En las tablas 60 y 61 se puede apreciar claramente el efecto de la interdifusión del Al y Fe, a medida que transcurren las horas en ensayo el contenido en Al en el recubrimiento es cada vez menor.

% Peso	Zonas	O	Al	Cr	Mn	Fe
<b>500 h sin sales</b>	1'	19,87	33,53	1,93		12,47
	2'		41,65	2,25	0,27	55,71
	3'		21,32	5,51	0,72	72,05
	4'		5,48	8,26	0,51	85,4
<b>1.150 h sin sales</b>	1'	53,39	29,16	0,54		5,47
	2'		61,19	3,28	0,24	34,99
	3'		40,93	5,54	0,5	53,03
	4'		9,53	3,45	0,34	86,12

**Tabla 60.** Cuantificación de las capas de P91 recubierto con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión a 700 °C durante 10 h, tras 500 h y 1.150 h de ensayo de corrosión sin sales a 600 °C.

% Peso	Zonas	O	Al	S	Cr	Mn	Fe
<b>1.000 h con sales</b>	1'	41,22	41,29	2,39	6,33	0,59	8,18
	2'	3,9	42,53	8,88	2,5	0,26	40,82
	3'		34,25	4,01	3,77	0,63	51,02
	4'		39,76		1,45	0,26	58,24

**Tabla 61.** Cuantificación de las capas de P91 recubierto con Al por MOCVD y sometido a tratamiento térmico de difusión a 700 °C durante 10 h, tras 1.000 h de ensayo de corrosión con sales a 600 °C.

Los recubrimientos tipo aluminuro depositados por MOCVD protegen al sustrato, incluso en presencia de sales, sin modificarse su estructura ni composición con la adición de dichas sales, exhibiendo la misma ganancia en peso tanto en la corrosión a 600 °C con y sin sales. Por tanto se ha demostrado que este recubrimiento es protector, por lo menos hasta 1.000 h, para zonas que estén en ambiente altamente corrosivo, incluso en contacto con sales, como es el exterior de los tubos de los cambiadores de calor de la caldera de las plantas de vapor de generación de energía eléctrica.

Se ha observado una degradación del recubrimiento a medida que discurren las horas en ensayo debido a la interdifusión con el sustrato por las tres mismas causas ya comentadas en el ensayo de oxidación en vapor:

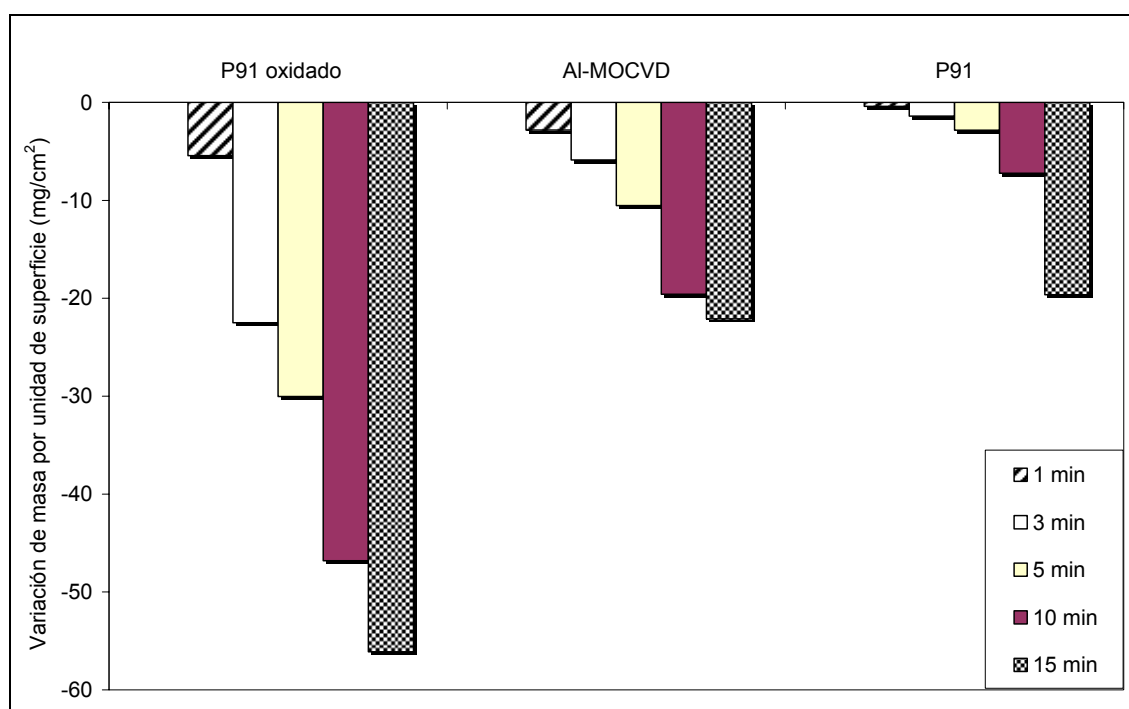
- Disminución de la concentración del Al en la superficie.
- La generación de la fase de precipitados de AlN.
- La aparición de la porosidad Kinkerdall en la interfase recubrimiento-sustrato.

## 4.3.2.2.5. Ensayo de erosión a temperatura ambiente

Con el fin de evaluar el desgaste por erosión que sufren en la industria energética los materiales del interior de las calderas debido al impacto de las cenizas se realizaron ensayos de erosión sobre el sustrato P91 sin recubrir, sobre P91 oxidado durante 1.000 h en atmósfera de vapor a 650 °C y sobre P91 con recubrimiento tipo aluminuro depositado por MOCVD.

Las condiciones de los ensayos fueron las siguientes (explicadas en detalle en el apartado 3.8.2.4 de este trabajo de investigación): 1 bar de presión de aire, el material erosivo empleado fue alúmina con tamaño de grano medio comprendido entre 53 y 62  $\mu\text{m}$ , una distancia entre probeta y boquilla de 140 mm y ángulos de impacto de 90° y 45° con el fin de estudiar el efecto del ángulo de impacto y proporcionar condiciones de máxima erosión.

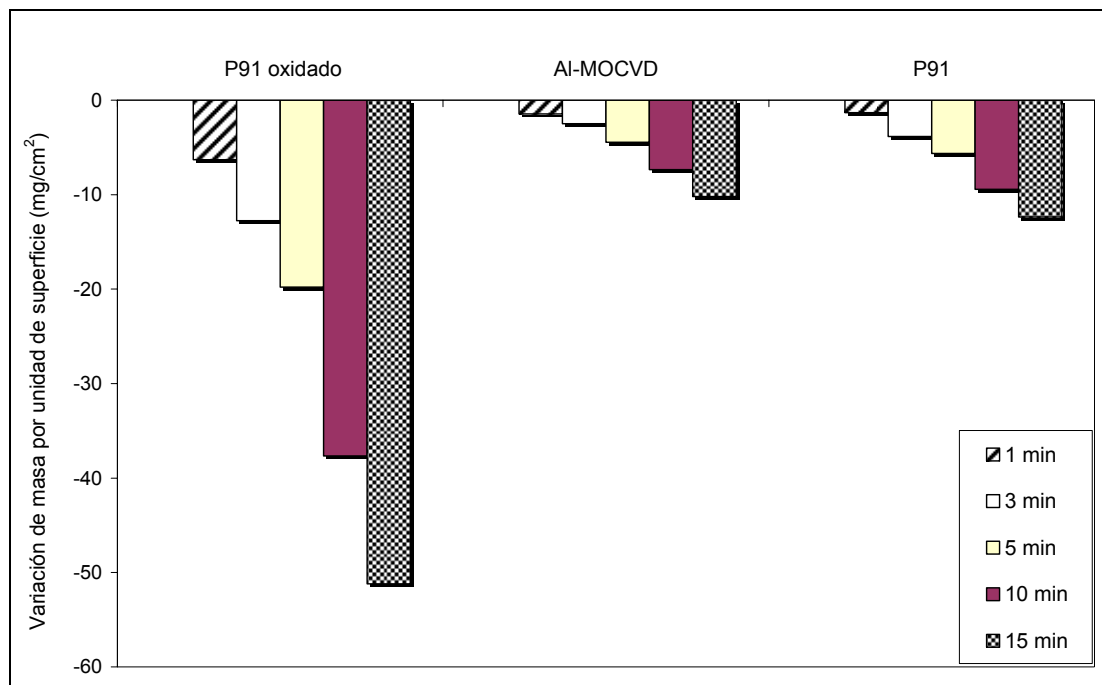
En las figuras 203 y 204 se representan los resultados obtenidos en el ensayo de erosión con ángulo de 90° y 45°, respectivamente, expresados en pérdida de masa por unidad de superficie ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) respecto del tiempo en minutos.



**Figura 203.** Gráfica de columnas de la variación de peso por unidad de superficie del ensayo de erosión a distintos tiempo y con ángulo de 90° de muestras de sustrato P91 sin recubrir, P91 sin recubrir y oxidado en vapor a 650 °C y P91 con recubrimiento tipo aluminuro obtenido por MOCVD.

Una primera apreciación es que el ensayo de erosión con un ángulo de impacto de 90° es más agresivo que el realizado con un ángulo de impacto de 45° pues la pérdida de peso en caso de 45° es menor. Este efecto se observa sobre todo en las muestras de P91 con el recubrimiento protector cuya pérdida de masa se incrementa en un 55 % cuando material erosivo incide con un ángulo de 90° sobre la muestra. En el caso del sustrato P91 sin recubrir y P91 oxidado también se observa este efecto apreciándose un aumento en la pérdida de peso del 37% para el caso del sustrato P91 sin recubrir y del 9% para el mismo sustrato oxidado. Esta menor diferencia entre el ensayo con un ángulo de impacto de 45° y 90° sobre las muestras de P91 oxidadas es debida a que las muestras sufren gran pérdida de peso en ambos ensayos pues los óxidos de la superficie del sustrato se descascarillan y desprenden fácilmente, independientemente del ángulo de impacto.

Si analizamos los resultados del ensayo de erosión con un ángulo de impacto de 90° y de 45° por separado se observa que el sustrato P91 oxidado se erosiona 3 veces más que el sustrato P91 sin oxidación en el ensayo a 90° y 4,25 veces más en el ensayo a 45°, por tanto es muy importante su protección frente a la corrosión para evitar además de la corrosión el desgaste erosivo que sufre por las escorias presentes en el interior de la caldera.



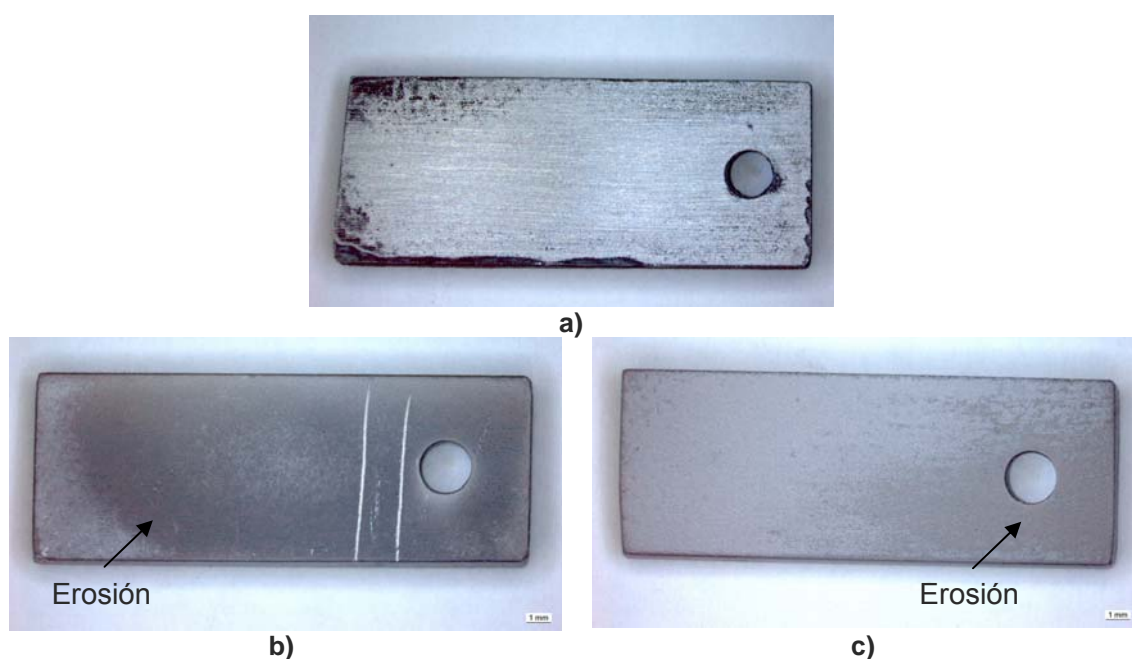
**Figura 204.** Gráfica de columnas de la variación de peso por unidad de superficie del ensayo de erosión a distintos tiempo y con ángulo de 45° de muestras de sustrato P91 sin recubrir, P91 sin recubrir y oxidado en vapor a 650°C y P91 con recubrimiento tipo aluminuro obtenido por MOCVD.



Por otro lado el recubrimiento protector se erosiona ligeramente más que el sustrato mientras que en el ensayo con un ángulo de  $45^\circ$  ocurre lo contrario, el sustrato desnudo presenta una erosión ligeramente superior que con el recubrimiento protector.

Otro resultado que era de esperar es que a medida que aumenta el tiempo en ensayo aumenta el desgaste erosivo en todos los casos pues la pérdida de peso es mayor.

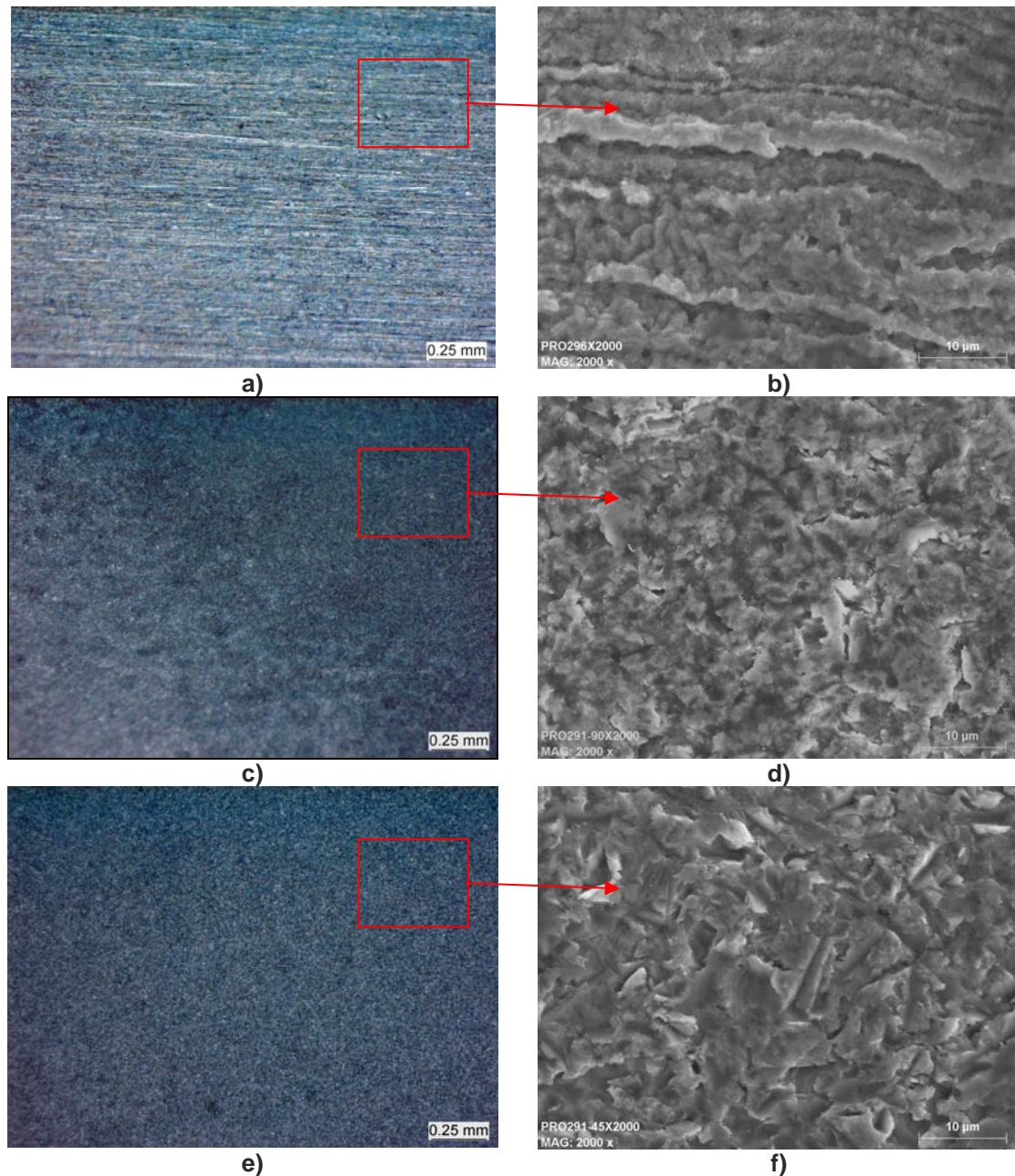
En la figura 205 se muestra el aspecto que presentan las muestras tras ser ensayadas con un ángulo de impacto de  $90^\circ$  y  $45^\circ$ . Se observa la zona de la probeta que ha sufrido erosión porque presenta un cambio de coloración adquiriendo una tonalidad más oscura. Las muestras ensayadas con un ángulo de impacto de  $90^\circ$  presentan mayor zona erosionada que las ensayadas con un ángulo de  $45^\circ$ .



**Figura 205.** Fotografía de la superficie del sustrato P91 con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD a) sin ensayar y sometido a ensayo de erosión durante 15 minutos con un ángulo de incidencia de a)  $90^\circ$  y b)  $45^\circ$ .

En las figuras 206c a 206f se observa la superficie erosionada con más detalle apreciándose mejor la decoloración mencionada en las imágenes captadas con la lupa binocular (figuras 206a y 206c). Comparando la morfología de las superficies erosionadas (figuras 206d y 206f) respecto a la no sometida al ensayo de erosión (figura 206b) mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) se observa, en el caso de las erosionadas, las distintas marcas que dejan las partículas erosivas al

impactar sobre las superficies en forma de cortes, cráteres y desplazamiento de material.

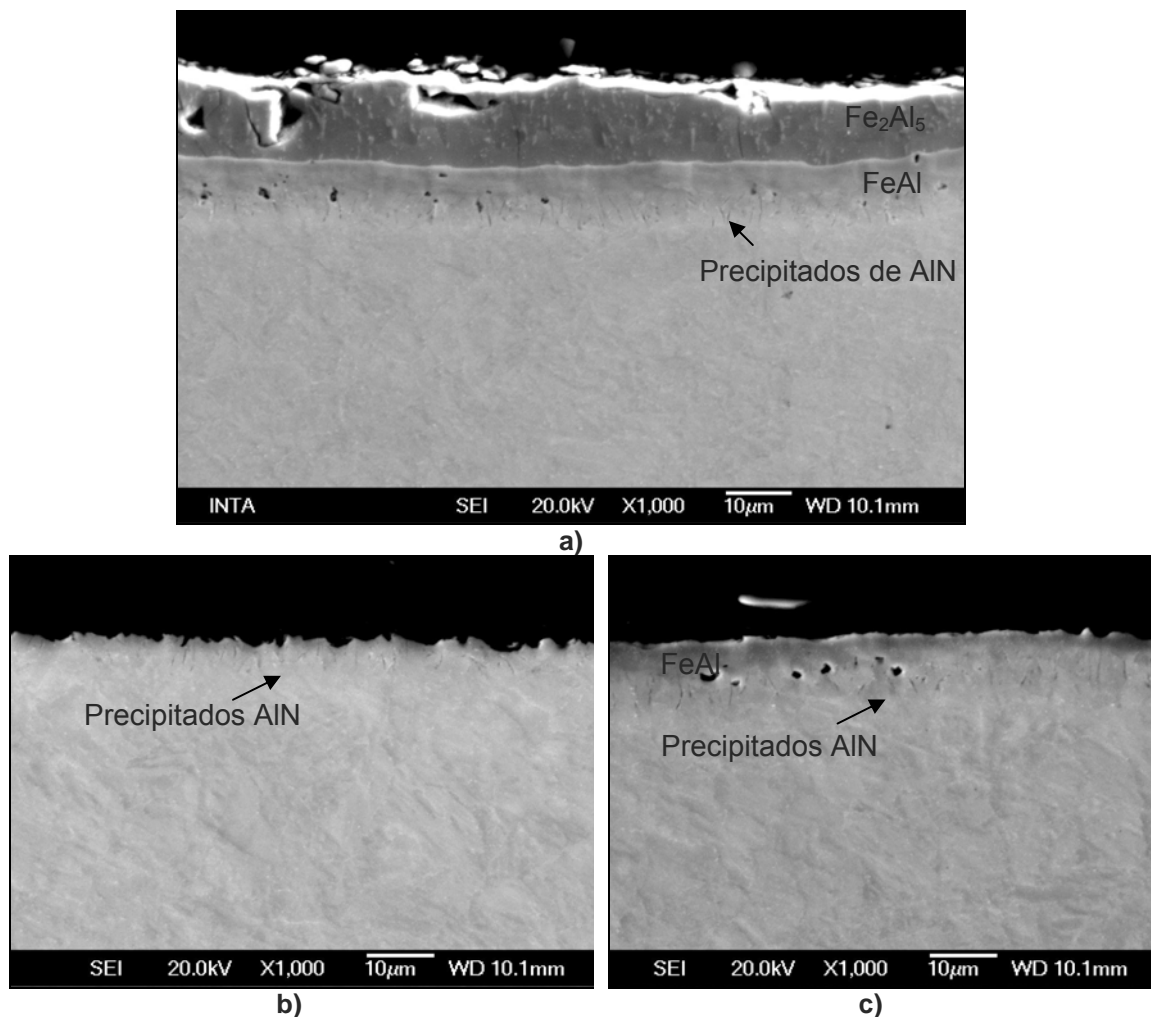


**Figura 206.** Detalle de la superficie del sustrato P91 con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD sin ensayar (a y b) y sometido a ensayo de erosión durante 15 minutos con un ángulo de incidencia de c) y d) 90° y e) y f) 45°; a), c) y e) zona límite de erosión a baja magnificación (lupa binocular) y b), d) y f) zona de erosión a alta magnificación (MEB).

Se estudió también el efecto de la variación del ángulo de impacto del material erosivo (figuras 206d y 206f) de forma que la superficie erosionada con un ángulo de impacto de 45° presenta mayor cantidad de marcas de corte mientras que la erosionada con un



ángulo de 90° presenta marcas más difusas en forma de deformación del material en forma pequeñas hojuelas debido a la extrusión y forjado en los impactos. Esta conclusión coincide con la bibliografía que indica que en la erosión en ángulos cercanos a 90°, la energía de la partícula es consumida durante la deformación de la superficie y para ángulos menores, esa energía es utilizada en deformar y cortar el material de la superficie<sup>182</sup>. En el caso aquí estudiado es característico de un desgaste erosivo por deformación plástica debido a que se observa una fuerte deformación de la superficie del material y futuros impactos de partículas en áreas cercanas, provocan la separación del material. Por el contrario cuando el impacto de las partículas genera una rotura frágil, el material sería eliminado por la formación de grietas laterales en la sub-superficie del material impactado, propagándose hasta la superficie, lo cual no ha sido observado en las muestras ensayadas.



**Figura 207. Sección transversal del sustrato P91 con recubrimiento tipo aluminuro por MOCVD a) sin ensayar, b) sometido a ensayo de erosión con ángulo de impacto de 90° y c) sometido a ensayo de erosión con ángulo de impacto de 45°.**

Al realizar un estudio de la sección transversal de la zona erosionada del recubrimiento protector se confirma que la erosión provoca un desgaste del mismo tal y como se aprecia en las figuras 207b y 207c. La capa superior del recubrimiento protector con la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , designada como zona 1, ha desaparecido completamente en ambos ensayos, a  $90^\circ$  y  $45^\circ$ . Se observa además que en el ensayo con el ángulo de impacto a  $90^\circ$  prácticamente ha desaparecido la zona 2 o intermedia de la fase FeAl (figura 207b) quedando como capa superficial la zona 3 formada por la fase FeAl con precipitados aciculares de AlN. En el ensayo de erosión con ángulo de impacto a  $45^\circ$ , el desgaste ha sido más leve pues aún se puede observar la zona 2 con la fase protectora FeAl y la tercera zona más interna de la fase FeAl con precipitados aciculares.

De los resultados del ensayo de erosión se puede concluir que se produce un desgaste erosivo por deformación plástica que por tanto la protección material, que va a estar expuesto a las escorias en el interior de la caldera, es muy importante. El sustrato P91 oxidado presenta un desgaste muy elevado por efecto de la erosión, puesto que los óxidos que se forman se descascarillan fácilmente por el impacto de las partículas erodentes. Por tanto el recubrimiento protector contra la oxidación y/o corrosión evita que esto ocurra, aunque su comportamiento sea similar al del sustrato P91 desnudo sin oxidar. Para obtener aún más información del efecto conjunto de la erosión y la corrosión y/o oxidación sería necesario realizar un nuevo ensayo de erosión-corrosión a la vez, para comprobar si el recubrimiento erosionado sigue siendo protector frente a un ambiente corrosivo y a altas temperaturas.



## 5. CONCLUSIONES

A la hora de plantearse el trabajo a realizar para la presente Tesis Doctoral se planteaba un doble objetivo: por un lado optimizar la obtención de recubrimientos base aluminio mediante la técnica MOCVD, y por otro lado evaluar el comportamiento de dichos recubrimientos para diferentes aplicaciones tanto para alta temperatura como para temperatura ambiente.

Al cumplir este doble objetivo general, se consolida la línea de investigación de nuestro grupo centrada en desarrollo de recubrimientos base Al mediante la técnica MOCVD y se avanza en el estudio de los materiales candidatos a ser utilizados en componentes de turbinas de vapor operando en condiciones supercríticas y en el reemplazo de cadmio de componentes aeronáuticos.

Tras la realización de la investigación, quedan por tanto cumplidos los objetivos planteados al inicio, pudiendo resumir las conclusiones fundamentales del trabajo en este capítulo.

A partir del estudio de realizado sobre el desarrollo y obtención de los recubrimientos base Al, empleando la técnica de deposición química en fase vapor a partir de un precursor organometálico, TIBA; y con objeto de proteger materiales frente a la corrosión mediante los recubrimientos protectores generados para dos casos prácticos – primer caso aborda la corrosión de los aceros de alta dureza, empleados en la industria aeronáutica, protegidos por recubrimientos de cadmio y el segundo caso aborda el problema de la corrosión a alta temperatura de los materiales empleados en las turbinas de aprovechamiento energético –, se pueden extraer como principales conclusiones las que se exponen a continuación.

## Proceso de MOCVD

1. La MOCVD es un proceso de generación de recubrimientos a partir de precursores organometálicos. Mediante la MOCVD se pueden generar recubrimientos de Al a partir del TIBA sobre superficies externas pero también geometrías complejas de difícil acceso como los canales de refrigeración de los alabes de las turbinas aeronáuticas y de gas y el interior de las conducciones del evaporador de las centrales de generación de energía.
2. El proceso de MOCVD emplea temperaturas de deposición relativamente bajas (250 °C - 320 °C) pudiéndose recubrir sustratos, como por ejemplo el acero ferrítico P92, que por CVD convencional no se podrían recubrir debido a su alta temperatura de deposición (700 °C - 900 °C). Además es un proceso relativamente económico por su menor consumo de energía y el impacto medioambiental es mínimo puesto que se recuperan los subproductos de reacción (iso-butileno) que se le podría dar una salida comercial, ya que se trata de un hidrocarburo de cierta importancia industrial en la producción de combustible de alto octanaje y en la preparación de compuestos orgánicos.
3. Se han incorporado una serie de mejoras al sistema MOCVD como aumento de la uniformidad de la temperatura dentro del reactor y por último incremento de la uniformidad del flujo gaseoso dentro del reactor mediante la instalación de un difusor del reactivo precursor a partir de las conclusiones del estudio de la dinámica de fluidos realizado en el interior del reactor mediante el software FLUENT.
4. Tras el estudio de la influencia de las distintas variables del proceso de MOCVD en la uniformidad del recubrimiento de Al se concluye que:
  - La pirólisis del TIBA para depositar Al empieza a 250 °C y ocurre a través de la reacción de eliminación de los hidrógenos- $\beta$ . Se requieren por tanto temperaturas superiores a 250 °C para incrementar la velocidad de deposición e inferiores a 325 °C para que la reacción no tenga lugar a través de la eliminación de grupos  $\beta$ -metilo lo que conlleva la obtención de un recubrimiento contaminado con C.
  - La uniformidad del recubrimiento se favorece con presiones y temperaturas bajas, entorno a 270 °C y 0,5 mbar – 1 mbar. Se debe alcanzar y mantener la temperatura de deposición óptima para que la reacción química de deposición tenga lugar sobre el sustrato y no en la fase gaseosa, y para que dicha capa crezca con una microestructura apropiada. Se requieren

temperaturas por encima de 250 °C para que tenga lugar la reacción de pirólisis del TIBA para depositar Al a través de la reacción de eliminación de los hidrógenos- $\beta$

- Un incremento de las temperaturas de evaporación y de pirólisis del TIBA para depositar Al, hasta 230 °C y 300 °C respectivamente, produce una influencia negativa sobre la uniformidad del recubrimiento generado porque los procesos cinéticos superficiales se hacen tan rápidos que el proceso de deposición está limitado por la difusión de la especie activa gaseosa a través de la capa límite hasta la superficie del sustrato a recubrir y no por la reacción química de pirólisis del TIBA favoreciéndose las reacciones homogéneas de fase de gas dando lugar a la nucleación en la fase gaseosa.
  - Un incremento de la presión total del sistema hasta valores de 5 mbar origina un aumento del espesor de la capa límite y una disminución de los coeficientes de transporte, favoreciendo que la etapa limitante sea la difusión. En este caso los reactivos gaseosos alcanzan la superficie del sustrato con mayor dificultad y por tanto es más complicado obtener recubrimientos homogéneos sobre piezas de geometría compleja.
  - Existe una dependencia entre la densidad del recubrimiento de aluminio y el caudal de precursor<sup>185</sup>. Al aumentar el caudal de precursor de 1,5 ml/min a 8 ml/min se obtienen recubrimientos más uniformes y más densos pues se reduce el gradiente de concentraciones de la especie gaseosa reactiva y se favorece la difusión del reactivo hasta la superficie como consecuencia de disminuir el espesor de la capa límite.
  - Una disminución de la concentración del TIBA en fase gaseosa hasta un caudal de argón de 100 ml/min da lugar a que la concentración del reactivo TIBA esté tan diluida que en algunas zonas de la superficie del sólido no tiene lugar la reacción química porque no hay difusión debido a que la concentración del TIBA llega a ser nula.
5. Se han desarrollado y caracterizado recubrimientos de Al sobre el sustrato acero inoxidable AISI 304 empleando la técnica MOCVD con las variables del proceso optimizadas (temperatura evaporación del TIBA: 180 °C; temperatura de deposición: 270°C, presión total del sistema: 0,5-1 mbar, caudal del TIBA gaseoso: 8 ml/min). Los recubrimientos resultantes están formados por Al puro de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) con orientación preferida (111). Presentan una alta pureza, cercana al 95% en peso de Al, un espesor uniforme de

25-30  $\mu\text{m}$ , una porosidad mínima de 1,14% y una continuidad en la intercara del recubrimiento y del sustrato. Su superficie es aparentemente rugosa formada por gránulos de Al distribuidos uniformemente con una rugosidad media Ra de 2,85  $\mu\text{m}$ .

### **Recubrimientos base Al para reemplazo del cadmio**

6. El espesor del recubrimiento de Al depositado por MOCVD presenta una influencia directa en la resistencia a la corrosión observándose que al aumentar el espesor del recubrimiento desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 40  $\mu\text{m}$  se mejora su resistencia a la corrosión.
7. De los tratamientos superficiales estudiados con el fin de reducir la porosidad del recubrimiento y mejorar su resistencia a la corrosión - tratamiento mecánico superficial mediante perdigoneado con perlas de vidrio y otro químico mediante la aplicación de sellantes - finalmente se ha seleccionado el de aplicación del sellante Alseal 598 sobre el recubrimiento de Al. Todas las muestras recubiertas con Al y tratadas con dicho sellante superaron las 1.000 h en el ensayo de corrosión en cámara de niebla salina.
8. Los recubrimientos de Al depositados por la técnica MOCVD y con posterior aplicación del sellante Alseal 598 se han caracterizado y sometido a los distintos ensayos de validación recogidos en el protocolo de ensayos del proyecto RAMPE: adherencia, compatibilidad con pinturas, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, compatibilidad galvánica, fatiga, fragilización y re-fragilización en medio acuoso.
9. A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que los recubrimientos de Al depositados por MOCVD y con posterior aplicación del sellante Alseal 598 son un fuerte candidato para el reemplazo de los recubrimientos de cadmio electrolítico en su uso en componentes aeronáuticos. A excepción del ensayo de re-fragilización en medio acuoso, superan todos los ensayos e incluso presentan mejor comportamiento frente a fatiga que el recubrimiento de Cd.
10. El recubrimiento alternativo no supera el ensayo de re-fragilización en atmósfera marina por un fallo atribuido a corrosión y no a la fragilización por hidrógeno ya que se ha demostrado que la técnica MOCVD no incorpora hidrógeno al recubrimiento durante su proceso pues se obtienen valores bajos de contenido de hidrógeno (11,3 ppm) equiparables al contenido de hidrógeno del recubrimiento de cadmio que previamente se ha sometido a un tratamiento de des-hidrogenación (5,6 ppm).

Por el contrario la aplicación del sellante Alseal 598 sobre el recubrimiento de Al aumenta enormemente el contenido en hidrógeno del recubrimiento alcanzando valores de 74 ppm. Se requieren futuros estudios para determinar la razón por la que se produce el inicio de la rotura por el mecanismo de corrosión bajo tensión y su solución.

### **Recubrimientos de tipo aluminuro para turbinas de aprovechamiento energético**

11. Se ha determinado que la ganancia de peso que deben tener las muestras en el proceso de la deposición de Al por MOCVD para la obtención de un espesor de recubrimiento difundido superior a 40  $\mu\text{m}$ . En el caso de muestras del acero ferrítico P92 ó P91 dicha ganancia es mayor que en las muestras de la aleación René 80, 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  y 6  $\text{mg}/\text{cm}^2$  respectivamente.
12. Se han analizado la microestructura de los recubrimientos difundidos observando una estructura similar en los aluminuros de Ni y de Fe en tres capas: las dos más externas corresponden al recubrimiento propiamente dicho, constituido principalmente por aluminuros de níquel ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Fe}_2\text{Al}_5$  seguido de una zona intermedia de la fase  $\text{NiAl}/\text{FeAl}$ ), y la más interna es la capa de difusión ( $\text{NiAl}/\text{FeAl}$  con precipitados de carburos o metales refractarios presentes en el material base en el primer caso y precipitados aciculares de nitruros de aluminio en el segundo).
13. Los recubrimientos protectores desarrollados se sometieron a ensayos de oxidación y corrosión a alta temperatura:
  - Los recubrimientos protectores de las superaleaciones base Ni, tras 300 ciclos en ensayo de oxidación cíclica en aire a 1100 °C, no presentaron evidencias de ataque por oxidación a elevada temperatura.
  - Los aceros ferríticos con recubrimiento protector, tras 20.000 h en ensayo de oxidación en vapor a 600 °C y 650°C, tampoco presentaron evidencias de ataque por oxidación a elevada temperatura. Además mediante en ensayo de corrosión a 600°C, se ha demostrado que estos recubrimientos también protegen al sustrato, por lo menos hasta 1.000 h, para zonas que estén en ambiente altamente corrosivo, incluso en contacto con sales corrosivas.
  - El principal mecanismo de degradación de estos recubrimientos es la interdifusión del Al con el sustrato: Al difunde hacia el interior del sustrato mientras que Ni o Fe, en función del material base, difunden hacia el exterior. Una vez la concentración de Al alcanza un valor crítico en la



superficie del recubrimiento, éste deja de ser protector, deteriorando la pieza base por oxidación.

14. Se ha analizado la microestructura del recubrimiento difundido y ensayado en oxidación y corrosión a alta temperatura:

- En los aluminuros de Ni se observó una capa fina de alúmina en la superficie. La fase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , que estaba presente en el recubrimiento sin ensayar, ha desaparecido observándose únicamente la fase  $\text{NiAl}$  con algunas zonas donde la concentración de aluminio se ha reducido transformándose en la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . La zona de carburos precipitados aumenta a medida que aumenta el número de ciclos en ensayo.
- En los aluminuros de Fe se observó una microestructura similar a los aluminuros de Ni ensayados. La fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , que estaba presente en el recubrimiento sin ensayar, ha desaparecido observándose solamente una capa superior de la fase  $\text{FeAl}$ . Además la zona interna de precipitados de  $\text{AlN}$ , aumentó significativamente su espesor debido a la continua difusión entre el recubrimiento y el sustrato. También se observó una capa fina superior de alúmina.

15. Por último, los recubrimientos protectores de los aceros ferríticos, así como el acero ferrítico P91 sin recubrir y también oxidado, se han sometido a ensayo de erosión con el fin de evaluar el desgaste por erosión que sufren en la industria energética los materiales del interior de las calderas debido al impacto de las cenizas, obteniéndose las siguientes apreciaciones:

- El ensayo de erosión con un ángulo de impacto de  $90^\circ$  es más agresivo que el realizado con un ángulo de impacto de  $45^\circ$ .
- El sustrato P91 oxidado se erosiona 3 veces más en el ensayo a  $90^\circ$  y 4,25 veces más en el ensayo a  $45^\circ$  que el sustrato P91 sin oxidación
- Se concluye que la protección del material expuesto a las escorias en el interior de la caldera es muy importante y que sería necesario profundizar en este estudio mediante un análisis del efecto conjunto de la erosión y la corrosión y/o oxidación en el futuro con un nuevo ensayo de erosión-corrosión simultánea, con el fin de comprobar si el recubrimiento erosionado sigue siendo protector frente a un ambiente corrosivo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. L. Moreno Cegarra, D. J. Alcaraz Lorente, J. F. Martínez López. "Análisis de corrosión en caldera subcrítica". Ingeniería Química. 428, (2005) p.368-366.
2. A. Agüero. "Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental". Revista de metalurgia, Vol. 43, Nº 1, (2007) p. 63-75.
3. M. Vrbka, I. Křupka, P. Svoboda, P. Šperka, T. Návrát, M. Hartl, J. Nohava "Effect of shot peening on rolling contact fatigue and lubricant film thickness within mixed lubricated non-conformal rolling/sliding contacts Original Research Article". Tribology International, Volume 44, Issue 12, (2011) p. 1726-1735
4. Gil S. y Francisco W., "*Corrosión atmosférica del acero al carbono en clima tropical húmedo*", Pinturas y acabados industriales, (1982) p. 85.
5. "Curso sobre corrosion". INTA. (2011).
6. IARC. "Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry". IARC Monographs on the Evaluation of carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. vol. 58. (1993) p. 444.
7. T. O. Llewellyn, Cadmium. (Materials Flow). U.S. Department of Interior, Bureau of Mines Information Circular 9380. (1994).  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/index.html>.
8. J. Plachy. "Cadmium". In: Minerals Yearbook 2002. U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey. (2002)  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/>
9. Keith O. Legg. "Overview of Chromium and Cadmium Alternative Technologies". Rowan Technology Group. Surface modification technologies WV. (2002). <http://www.hcat.org/documents/ASM%202001%20Legg.pdf>
10. C. J. E. Smith y K. R. Baldwin. "Some Cadmium replacements for use on Aircraft components". Product Finishing. (1992) p.12-18.
11. Directiva RoHS, Restriction of Hazardous Substances sobre Restricción de Sustancias Peligrosas (2003). [http://www.marchnetworks.com/Files/RoHS-WEEE\\_Compliance\\_Statement\\_SP.pdf](http://www.marchnetworks.com/Files/RoHS-WEEE_Compliance_Statement_SP.pdf)
12. Reglamento (UE) nº1 1907/2006 REACH (Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y preparados. (2006)

12. Reglamento (UE) n° 276/2010 anexo XVII del REACH “Restricciones aplicables a la fabricación, comercialización y uso de determinadas sustancias, preparados y productos peligrosos”. (2010)
13. M. W. Ingle, Cadmium elimination Corporation. Ocean City Research. (1994).
14. Rowan Technology Group “Cadmium Replacement Alternatives for the Joint Strike Fighter” Final Report, (2000).
15. Engineering and Technical Services for Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP). Final report “Preparation For Cadmium Alternate Testing For Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications” (2001)
16. Engineering and Technical Services for Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP) Projects Joint Test Report BD-R-1-1 for “Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications” (2002).
17. Testing Cadmium Alternatives for High Strength Steel Phases II and III: “Testing Cadmium Alternatives for High Strength Steel Phase II”. Weapon System Technical, Logistical, and Sustainment Support FA8601-05F-0011. (2009).
18. A. Agüero, C. Blanco, M. García y M. Gutiérrez. “Al Slurry Coating for Cd Replacement for Aircraft Components”. Proceeding en X Congreso Nacional de Materiales. San Sebastián. (2008) p.1005-1008.
19. Garteur SM/AG17, “Garteur Programme on Cadmium Substitution – Final Report”. (2001).
20. E. W. Brooman. “Corrosion Behaviour of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: cadmium: Part I”, Metal Finishing, 98(4), (2000) p.42-44.
21. MIL-DTL-83488D, “Detail specification for high purity aluminium coating”, (1999)
22. G. Legge, “Ion Vapour Deposited Coating for improved corrosion protection” Industrial Heating, 9. (1994) p. 135-140.
23. Emanuele Cardilli “Aluminium-based Coatings for Cadmium Replacement” Tesis. Cranfield University. School of Applied Sciences (2008).
24. C. Bowden, and A. Matthews, “A Study of the Corrosion Properties of PVD Zn-Ni Coatings”. Surface and Coatings Technology, 76-77, (1995) p.508-515.

25. G. Vaesen, et al., "Cadmium Substitution on Aircraft", proceeding 15-1. Symposium on Environmentally Compliant Surface treatments of Materials for Aerospace Applications, Florence, Italy. (1996).
26. S. Peterson, "Aluminum Sighting", *Finishers Management*, 44(5). (1999) p.50-53.
27. Manual del aluminio. Vol I. Editorial Reverte, S. A. (2004).
28. M. T. Baile Puig. "Estudio de la conformación de componentes aluminio-silicio en estado semisólido". Tesis Doctoral. UPC. (2005).
29. K. A. Lucas, H. Clarke, "Corrosion aluminium-based metal matrix Composites", John Wiley and sons Inc, New York (USA), (1993) p. 25-49.
30. S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby, "The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys", ed. ASM, 5, (1987) p. 220-288.
31. H.P. Godard, W.P. Jepson, M.R. Bothwell, R.L. Kane, "The corrosion of light metals", Ed. John Wiley and Sons, New York (USA), (1967) p. 3-198.
32. A. Conde, M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, "Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel". *Corrosion Science*. Volume 53, Issue 4, (2011) p. 1489–1497.
33. K. R. Baldwin, and C. J. E. Smith, "Advances in Replacements for Cadmium Plating in Aerospace Applications", *Transactions on the Institute of Metal Finishing*, 6(74). (1996) p. 292-209.
34. M. Metzler, Lawerece Livermore Nacional Laboratory, personal Communication. (1999).
35. K. H. Pietsch, "Dispersion Coatings with PTFE". *Products Finishing*, 63(2), (1999) p.66-81.
36. E. W. Brooman, et al. "Environmentally Preferred Alternatives to cadmium coatings for electrical/Electronic applications". Proceeding Symposium on Environmental Aspects of electrochemical Technology: Applications in Electronics, (Datta, Fenton, Brooman, Eds) The Electrochemical Society, Pennington, N.J. (1997).
37. A. Taalat El-Mallah, et al. "Autocatalytic (Electroless) Deposition of Nickel-Phosphorous-Boron Alloys: Part III-deposit properties" *Metal Finishing*, 91(8), (1993) p.23-28.
38. G. Shaw, "Long-term Performance of cadmium Alternatives" *Product Finishing*, 70(12), (1983) p.40-44.

39. R. Petterson, J. Flyg y P. Viklund. "Materials performance in simulated waste combustion environments". Corrosion Engineering, Science and Technology. 43 (2), (2008) p. 123.
40. H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norelli, L.G. Johansson, "Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation", Oxidation of Metals. 54, (2000) p.11-26.
41. VGB Power Tech 1, p.38 (2001).
42. P. Caron, T. Khan. "Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications". Aerospace Science Technology. 3 (8), (1999) p. 513–523.
43. R. Viswanathan, "An investigation of blade failures in combustion turbines". Eng. Fail. Anal. 8 (5), (2001) p. 493–511.
44. J.R. Nicholls, N.J. Simms. "Gas Turbine Oxidation and Corrosion". Shreir's Corrosion. Volume 1, (2010) p.518–540.
45. A. Agüero. "Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas". Revista de Metalurgia. 43 (5), (2007) p.384-398.
46. Fred Pettit. "Hot Corrosion of Metals and Alloys". Oxidation of Metals. 76 (2011) p.1–21.
47. G.C. Wood, F.H. Stott, "Oxidation of alloys". Materials Science Technology. 3 (7), (1987) p. 519–530.
48. W. J. Quadackers, P. J. Ennis. "*The oxidation behaviour of ferritic and austenitic steels in simulated power plant service environments*". Proceedings COST Materials for advanced power engineering. Paper 1. p.123-138 (1998).
49. R. Mevrel, "Cyclic oxidation of high-temperature alloys". Materials Science Technology. 3 (7), (1987) p. 531–535.
50. P. S. Liu, K. M. Liang, H. Y. Zhou, S. R. Gu, X. F. Sun, H. R. Guan, T. Jin and K. N. Yang. "*Cyclic oxidation behavior of aluminide coatings on the Co-base superalloy DZ40M*". Surface and Coatings Technology. Vol 145. (1-3), p.75-79. (2001).
51. B. A. Pint, "Experimental observations in support of the dynamic – segregation theory to explain the reactive–element effect". Oxidation of Metals. 45 (1–2), (1996) p. 1–37.

- 
52. C. A. Barret, R.V. Miner, D.R. Hull. "The effects of Cr, Al, Ti, Mo, W, Ta and C on the cyclic oxidation behaviour of cast Ni base superalloys at 1100 and 1150 °C" *Oxidation of Metals*. 20(5/6), (1983) p.255-278.
  53. M.J. Pomeroy. "Coatings for gas turbines materials and long term stability issues". *Materials and Design* 26, (2005) p. 223-231.
  54. N. Eliaz, G. Shemesh and R.M. Latanision, "*Hot corrosion in gas turbine components*". *Eng. Fail. Anal.* 9 (1), p. 31–43 (2002).
  55. J.R. Nicholls, N.J. Simms, W. Chan and H.E. Evans. "Smart overlay coatings-concept and practice". *Surface and Coatings Technology*. 149, (2-3), (2002) p.236–244.
  56. J. Kalivodova, D. Baxter, M. Schütze and V. Rohr "Gaseous corrosion of alloys and novel coatings in simulated environments for coal, waste and biomass boilers". *Materials and Corrosion*, 12, (2005) p. 56.
  57. S. Tuurna, S. Yli-Olli, S. Holmström, L. Heikinheimo. "High temperature oxidation and corrosion of boiler materials". *Life Management and Maintenance for Power Plants*. Vol. 1. ESP002007 VTT Symposium 246. Baltica VIII. (2007).
  58. G.W. Goward. "*Progress in coatings for gas turbine airfoils*". *Surface and Coatings Technology*. 109 (1–3), p. 73–79 (1998).
  59. J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla. "Crecimiento y Caracterización de Recubrimientos Cerámicos con Aplicaciones como Barreras Térmicas". *Cerámica y Vidrio*. 45(2), (2006) p.70-79.  
<http://www.secv.es/publicaciones/boletin/pdf/vol45n2.pdf>
  60. J. C. Díez, J. L. Peña, V. M. Orera, M. Sierra, "Resolidificación con láser de barreras térmicas de circonita depositadas por proyección térmica plasma (APS)" *Boletín de la Sociedad española de Cerámica*. V., 43(6), (2004) p.925-928.
  61. E. Huttunen-Saarivirta, F. H. Stott, V. Rohr y M. Schutze. "Degradation mechanism of aluminium diffusion coatings on 12% chromium steels under elevated temperature erosion-oxidation conditions". *Materials at High Temperature*. 23 (1), (2006) p. 1-11.
  62. Z. D. Xiang y P.K. Datta. "Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700°C". *Surface and Coatings Technology*, 184, (2004) p.108-115.
  63. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas. "Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation". *Surface and Coatings Technology*. 202, (2008) p.3263–3271.

64. M. Zandrahimi, J. Vatandoost. H. Ebrahimifar. "Al, Si, and Al-Si Coatings to Improve the High-Temperature Oxidation Resistance of AISI 304 Stainless Steel". *Oxidation of Metals*. 76, (2011) p.347–358.
65. J. H. Wood, E. H. Goldman, "Protective coatings in superalloys II", Simds, C. T. y col. Ed. John Wiley and Sons, New York. (1987) 359-384,
66. J. E. Restall, M. I. Wood. "Alternative processes and treatments". *Materials Science and Technology*. Vol. 2. (1986) p.225-231.
67. T Van aller. US Patent 1, 155, 974 (1911).
68. H. B. C Allison, L. A. Howkins. *General Electric Rev.* 17, p.947 (1914).
69. E. G. Wilson. US Patent 1, 091,057 (1914).
70. E. Ruder. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 21 p.253 (1915).
71. F. D. Kelley. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 43, p.351 (1923).
72. C. B. Meher. Homji. *Mechanical Eng.* p.88 (1997).
73. E.S. Nichols, J. A. Burguer, D. K. Hanink. *Mech. Eng.* p.52 (1965).
74. B. M. Barners, D. C. Punola. *Surface and Coatings Technology*. 95, p.1 (1997).
75. Louis F. Pochet, Peter Howard, Saeed Safaie. "CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential". *Surface and Coatings Technology*. 94-95, (1997) p.70-75.
76. M. G. Simmonds, W. L. Gladffelter, "Chemical Vapour Deposition of Aluminium" in the *Chemistry of Metal CVD*, T. T. Kodas y M. J. Hampdem-Smith, ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinham. (1994).
77. A.Agüero, M. Gutiérrez y V. González, "Long Term Difusión Studies in Fe Aluminide Coatings Deposited by Slurry Application on Ferritic Steels", *Deffect and Difusión Journal*, 289-292, (2009) p. 243-251.
78. Agüero, M. Gutiérrez y V. González. "Deposition Process of Slurry Iron Aluminide Coatings". *Materials at High Temperatures*, 25-4, p.257-265(9) (2008).
79. A. D. Joseph. US Patent 3,102,044 (1960).
80. T. Gibson. US Patent 2,809,127 (1957).
81. P. M. Galmiche. US Patent 3,900,613 (1975).
82. R. B. Parzuchowsky, R. B. Benden. US Patent 4,148,275 (1979).
83. H. W. Brill-Edwards. US Patent 3,801,353 (1974).
84. R. Bauer, H. Grundling. "The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings" *Thin Solid Films*. 1, (1982) p. 3.
85. G. Lehnard, H. Meindhart. "A new protective coating for nickel alloy". *Electrodeposition and Surface Treatment*. 1, (1972) p.189.

- 
86. G. W. Meetham, M.H. Van de Voorde. "Materials for High Temperature Engineering Applications". Springer, Ed., Engineering materials, Berlin. (2000) p.164.
  87. G. W. Goward, L. Cannon. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 110 (1998) p.150.
  88. R. Bianco, R. A. Rapp. Metallurgical and Ceramic Coatings. 9 (1993).
  89. B.M. Warnes, "Reactive element modified chemical vapor deposition low activity platinum aluminide coatings". Surface and Coatings Technology. 146-147, (2001) p.7-12.
  90. J. Matthew, S. J. Donachie. Superalloys. Ed. 2<sup>a</sup>, (2002).
  91. J. T Gupta, D. Marcin, K. Dinesh, "Protective coatings in the gas turbine engine". Surface and Coatings Technology. 68/69, (1994) p.1-9.
  92. Gómez-Aleixandre, C. S. I. Castañeda, "Laminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones" J. M. Albella, (2003).
  93. R. M. Arroyo, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2002).
  94. N. Czech, W. Schmitz, W. Stamm. "*Microstructural analysis of the role of rhenium in advanced MCrAlY coatings*". Surface and Coatings Technology. 76-77, p. 28-33. (1995).
  95. S. W. Kandeboo. "Aviation Week" 148, p. 34 (1998).
  96. W. T. Griffiths, L. B. Pfeil UK Patent 459, p. 848 (1937).
  97. C. S. Wukusik, J. F. Collins "Mater. Res. Standards" 4, p. 637 (1964).
  98. F. P. Talboom, J. Grafwallner. US Patent 3,542,5330 (1970).
  99. D. J. Evans., R. C. Elam. US Patent 3,676,085 (1972).
  100. R. J. Hecht, G. W. Goward, R. C. Elam. US Patent 3,928,026 (1975).
  101. D. K. Gupta, D. S. Duval. US Patent 4,585,481 (1986).
  102. K. Fristscher, C. Leyens, U. Schulz. Materials Science Forum. 369-372, 703-710. (2001).
  103. S. R. Levine, "Surface treatments for protection". The Chameleon Press, Londres, (1978) p. 57-166.
  104. S. Matthews, B. James, M. Hyland. "The role of microstructure in the mechanism of high velocity thermal spray coatings: Part 1 – As-sprayed coatings". Surface and Coatings Technology. 203, (2009) p.1086-1093.
  105. D. Bendix, G. Tegeder, P. Crimmann. "Development of thermal sprayed layers for high temperature in waste incineration plants". Material and Corrosion, 59 (5), (2008) p. 389.



106. S. Matthews, B. James, M. Hyland. "High temperature erosion of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr thermal spray coatings – The role of phase microstructure". Surface & Coatings Technology. 203, (2009) p.1144-1153.
107. Guan-Jun Yang, Chang-Jiu Li, Shi-Jun Zhang, y Cheng-Xin Li. "High-temperature erosion of HVOF sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr coating and mild steel for boiler tubes". Journal of Thermal Spray Technology. 17 (5-6), (2008) p.782.
108. P. Morrell, D. S. Rockerby, "Advantages/Disadvantages of various TBC systems as perceived by the engine manufacturer" 85 Encuentro AGARD-SMP, Aalborg, Dinamarca. (1997).
109. T. Haubold, H. Gans, D. Schwingel, R-Taylor. "*On thick Thermal barriers for combustor application*" 85 Encuentro AGARD-SMP, Aalborg, Dinamarca. (1997).
110. S. Widjaja, A. M. Limarga, T. Hon Yip, "Oxidation Behaviour of a Plasma-Sprayed Functionally Graded  $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  Thermal Barrier Coating", Materials Letters 57, (2002) p.628-634.
111. S. Stecura. NASA TM X-3425, (1976).
112. S. Stecura. NASA TM- 78976, (1978).
113. A. J. Haynes, M. K. Ferber, W. D. Porter, D. E. Rigney. ASME, 96-GT-286. (1996)
114. P. Sacardi, M. Leoni, L. Bertamini. "Residual stresses in plasma sprayed partially stabilised zirconia TBCs: influence of the deposition temperature". Thin Solid Films, 278, 96. (1996).
115. S.S. Meier, D. M. Nissley, K. L. Sheffler. Proceedings of the Coating for Advanced Heat Engines Workshop. II-57. (1990)
116. Rolls-Royce. "The Jet Engine", Rolls-Royce plc, (1992).
117. R. G. Wellman, J. R. Nicholls. "Erosion, corrosion and erosion-corrosion of EB-PVD thermal barrier coatings". Tribology International 41, (2008) p.657-662.
118. M. Cuesta Álvarez. "Motores de reacción. Tecnología y operación de vuelo", Ed. Paraninfo, (1991).
119. X. Montero, M. Galetz, M. Schütze. "A single step process to form in-situ an alumina foam/aluminide TBC system for alloys in extreme environments at high temperatures". Surface and Coatings Technology. 206, (2011) p.1586–1594.
120. J. M. Albella, "Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones". CSIC, Madrid. (2003) p. 128-146.
121. G.H. Roskam. "An analysis of aluminum coating technologies". Tesis. University of Groningen. (2009).

- 
122. D. M. Mattox, "Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing" (William Andrew), (1998) p.878.
  123. H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapour Deposition". Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC, New York, Ed. 2<sup>a</sup>. (1992).
  124. J. R. Creighton, J.E. Parmeter. "Metal CVD for Microelectronic Applications: An examination of surface chemistry and kinetics". Critical Reviews in Solid State and Materials Science, 18 (2), (1993) p.175.
  125. C. Powell, J. Oxley, J. Blocher, "Vapor Deposition", John Wiley and sons Inc, New York (USA), (1966).
  126. J. T. John, R. S. Srinivasa, P. K De. "A kinetic model for iron aluminide coatings by low-pressure chemical vapor deposition: Part I. Deposition kinetics". Thin Solid Films. 466. (1-2), (2004) p.339-346.
  127. J. T. John, G. B. Kale, S. R. Bharadwaj, R. S. Srinivasa, P. K De. "A kinetic model for iron aluminide coating by low pressure chemical vapor deposition. Part II. Model formulation". Thin Solid Films. 466. (1-2). (2004) p.331-338.
  128. D. Yang, R. Jonnalagadda, V. Mahadev. "Some effects of temperature ramping on metal oxide CVD Al film nucleation". Thin Solid Films, 308-309, (1997) p.615-620.
  129. C. Pflichtsch, A. Muhsin, U. Bergmann, B. Atakan "Growth of thin aluminium oxide films on stainless steel by MOCVD at ambient pressure and by using a hot-wall CVD-setup". Surface and Coatings Technology. 201. (2006) p.73–81.
  130. E. S. Berman, E. W. Brooman. "Evaluation of APCVD Aluminum Coatings as an Environmentally Acceptable Alternative to Electroplated Cadmium Coatings". Metal Finishing. Volume 107, Issue 2, (2009) p.35-43.
  131. M.L. Green, R.A. Levy, R.G. Nuzzo, E. Coleman: "Aluminium films prepared by metal-organic low pressure chemical vapour deposition". Thin Solid Films, 114 (4), (1984) p.367-377.
  132. L.J. Giling, Journal de Physique 43(12), C5, p.235-246. (1982).
  133. L.J. Giling, "Principles of flow behavior: application to CVD-reactors". Crystal Growth of Electronic Materials, Editado por E. Kaldis North Holland, Amsterdam (1985).
  134. S. S. Doad, G. J. Leusink, T. S. Cale, J. T. Hillman, R.F. Foster. "LPCVD of aluminum using TIBA in a cold-wall single wafer reactor". Proceeding VMIC Conference, (1995) p.27-29.
  135. A. Ito, Ro. Tu, T. Goto "Amorphous-like nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by MOCVD". Surface and Coatings Technology. 204, (2010) p.2170–2174.

136. J.A. Galaviz Pérez, J. A. Montes de Oca Valero, J.R. Vargas García, H.J. Dorantes Rosales "Preparation of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite films by MOCVD". *Journal of Alloys and Compounds*. 495, (2010) p.617-619.
137. F. Jay, V. Gauthier-Brunet, F. Pailloux, J. Mimault, S. Bucher, S. Dubois. "Al-coated iron particles: Synthesis, characterization and improvement of oxidation resistance". *Surface and Coatings Technology*. 202. (2008) p.4302-4306.
138. K. A. Littau, Rod Mosely, S. Zhou, H. Zhang, T. Guo. "CVD Al for advanced interconnect applications". *Microelectronic Engineering*. 33. (1997) p.101-111.
139. H. Matsushashi, C. Lee, T. Nishimura, K. Masu, K. Tsubochi. "Superiority of DMAH to DMEAA for Al CVD technology". *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2. (1999) p. 303-308.
140. S. S. Doad, G. J. Leusink, T. S. Cale, J. T. Hillman, R.F. Foster. "LPCVD of aluminum using TIBA in a cold-wall single wafer reactor". *Proceeding VMIC Conference*, (1995) 27-29.
141. TIBA Description and specifications. Albemarle Corporation. [http://www.albemarle.com/acrofiles/sc2011f\\_TIBA\\_datasheet.pdf](http://www.albemarle.com/acrofiles/sc2011f_TIBA_datasheet.pdf)
142. Shi-Woo Rhee. "Chemical Vapour Deposition of Aluminium for ULSI Applications" *Korean Journal of Chemical Engineering*. 12(1), (1995) p. 1-11.
143. T. Nakajima, T. Tanaka, K. Yamashita. "A theoretical study of aluminium chemical vapour deposition using dimethylaluminium hydride: a surface reaction mechanism on Al(111)". *Surface Science*. 444, (2000) p.99-112.
144. Technical Data. Blue Sheet. Allegheny Ludium Corporation. Pittsburg, PA ([www.alleghenyludium.com](http://www.alleghenyludium.com)).
145. Tesis digitales UNMSM. "Proceso de Nitruración gaseosa en los aceros SAE 4340, SAE 4140, SAE 0-1, SAE 1045, Valencia. ([http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/ingenie/cordova\\_vs/cap4.pdf](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/ingenie/cordova_vs/cap4.pdf)).
146. Aerospace Structural Metals Handbook. Vol 5. Code 4214. Mechanical Properties Data Center. Department of Defense. (1977).
147. P. Calvillo, G. Atxaga y A. M. Irisarri "Estudio Del Comportamiento A Fluencia De Un Acero Tipo P91". *Anales De Mecánica De La Fractura*, Vol. 18, (2001).
148. Haarmann K., Vaillant J.C., Vandenberghe B., Bendick W., Arbab A., "The T91/P91 book". Book edited by Vallourec and Mannesmann tubes (2002).
149. E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli y P. Bianchi, *Material Science and Engineering A.*, 245, (1998) p.285-292.
150. S. Spingarelli y E. Quadrini, *Materials and Desing*, 23, (2002) p.547-552.

151. Z. Tökei, H. Viefhaus y H. J. Grable, *Applied surface science*, 165, (2000) p.23-33.
152. P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter y A. Czyrska-Filemonowicz, *Acta Materialia*, 45, p.4901-4907. (1997).
153. D. Richardot, J. Vaillant, A. Arbab y W. Bendick, *The T92/P92 book.: Vallourec & Mannesmann tubes*. (2000).
154. K. Rodak, A. Hernas y A. Kielbus, *Materials Chemistry and Physics*, 81, p.483-485. (2003).
155. AMS QQ-P-416, type II, Class 1.  
(<http://www.jamestownelectroplate.com/AMS%20QQ-P16%20B%20Acquisition%20Requirements.pdf>).
156. G.W. Goward. "*Progress in coatings for gas turbine airfoils*". *Surface and Coatings Technology*. 109 (1–3), p. 73–79 (1998).
157. J. Liburdi, P. Lowden, V. Moravek. "*A low temperature CVD process for aluminum and aluminide coatings*". *International Gas Turbina and Aeroengine Congress and Exhibition*. Munich, Alemania. (2000).
158. Proyecto RAMPE. CIT-370200-2005-18 Recubrimientos Alternativos a los de Metales Pesados Contaminantes del Medioambiente. Ministerio de Industria (PROFIT). Ministerio de Industria y Comercio. (2005-2008)
159. ASTM B571 "Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings"
160. ASTM D3359 "Standard test method for Measuring Adhesion by Tape Test"
161. ASTM B117 Normas Prácticas para la Operación de Aparatos de Niebla Salina ("Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus")
162. ASTM B537 "Standard Practice for rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure"
163. MIL-STD-810-F "Department Of Defense Test Method Standard for Environmental Engineering Considerations and Laboratory Tests. Method 507.4: Humidity"
164. ASTM F483 "Standard test method for total immersion corrosion for aircraft maintenance chemicals"
165. ASTM F1110-02 "Standard Test Method for Sandwich Corrosion Test"
166. High-Strength Steel Joint Test Protocol (HSSJTP) for "Validation of Alternatives to Low Hydrogen Embrittlement Cadmium for High-Strength Steel Landing Gear and Component Applications" (2003).
167. ASTM G85 "Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing".

168. ASTM E466 "Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue of Metallic Materials"
169. MIL-H-6875 "Military specification heat treatment of steel"
170. M. Valcárcel Cases y A. Gómez Hens. Libro "Técnicas analíticas de separación". Ed. Reverte S.A. (1988)
171. ASM Handbook Vol 5. "*Surface Engineering*". Pag 801
172. ASTM F519 "Standard test method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating processes and service environments"
173. ASTM F1624 "Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique"
174. P. Au, V. R. Dainty, J-P. Immarigeon, "Cyclic oxidation Resistance of an MOCVD Diffusion Aluminide Coating Tested under Simulated Service Conditions in a High Velocity Burner Rig". NRC Report LTR-ST-2008 (2008).
175. F. J. Pérez, M. P. Hierro, F. Pedraza, M. C. Carpintero, C. Gómez and R. Tarín. "Effect of fluidized bed CVD aluminide coatings on the cyclic oxidation of austenitic AISI 304 stainless steel". Surface and Coatings Technology. Vol 45. (1-3), (2001) p.1-7.
176. P. S. Liu, K. M. Liang, H. Y. Zhou, S. R. Gu, X. F. Sun, H. R. Guan, T. Jin and K. N. Yang. "Cyclic oxidation behavior of aluminide coatings on the Co-base superalloy DZ40M". Surface and Coatings Technology. Vol 145. (1-3), (2001) p.75-79.
177. Agüero, R. Muelas, A. Pastor, S. Osgerby. "Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components". Surface and Coatings Technology. Vol 20 (5-6), (2005) p.1219-1224.
178. A. Agüero, M. Gutiérrez y R. Muelas. "Steam Oxidation Testing of Coatings for Next Generation Steam Power Plant Components". Materials Science Forum, 522-523, (2006) p. 205-212.
179. Folkesson N., Jonsson T., Halvarsson M., Johansson L. y Svensson J., "The influence of small amounts of KCl(s) on the high temperature corrosion of Fe-2.25Cr-1Mo steel at 400 and 500 °C". Materials and Corrosion 61, 9999. (2010).
180. Alan V. Levy. "Solid Particle Erosion and Erosion Corrosion of Materials". ASM International. (1995).
181. Compeán Martínez I., "Desgaste de Materiales". (2010) (<http://www.compean.com/materiales/desgaste.pdf>)

- 
182. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Fenómenos de Transporte", Editorial Reverté, Barcelona (1964).
  183. W. S. Kuhn, D. Angermeier, R. Druilhe, W. Gebhardt, R. Triboulet, *Journal of Crystal Growth* 183, (1998) p.525-534.
  184. L.J. Giling, *Journal de Physique* 43(12), C5, (1982) p.235-246.
  185. T. Suzuki. "The influences of total pressure in the reactor and carrier gas on the chemical vapour deposition from tri-isobutyl aluminium". *J. Mater. Res*, vol. 12 (7), (1997) p.1866-1871.
  186. Y. Zang, B. A. Pint, G W Garner, K M Cooley y J A Haynes. "Effect of cycle length on the oxidation performance of iron aluminide coatings". *Surface and Coatings Technology*. vol 188-189, (2004) p.35-40.
  187. Godard H.P., Jepson W.P., Bothwell M.R., Kane R.L., "The corrosion of light metals, Ed. John Wiley and Sons", (USA), (1967) p. 3-198.
  188. Santana Rodríguez J. J., González J. E., "Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono y sus productos de corrosión mediante el empleo de técnicas electroquímicas, difracción de rayos x y microscopía electrónica". *Vector plus* N°. 25, (2005) p. 37-46.
  189. MIL-H-6083 Hydraulic Fluid, Petroleum Base, for preservation and operation".
  190. J. M. Pintado Fe. "Fallos en servicio de los materiales metálicos". INTA (1992).
  191. Bermann E., Brooman E. "Evaluation of APCVD Aluminum coatings as an environmentally acceptable alternative to electroplated cadmium coatings" *Metal Finishing*. (2009) p. 35.
  192. T. A. Kircher, B. G. McMordie and K. Richards. "Use of experimental designs to evaluate formation of aluminide and platinum aluminide coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol 108-109. (1-3), (1998) p.24-29.
  193. Kh. Rahmani S. Nategh. "Influence of aluminide diffusion coating on the tensile properties of the Ni-base superalloy Rene 80". *Surface and Coatings Technology*. Vol 202. (2008) p.1385-1391.
  194. J. Liburdi, P. Lowden y V. Moravek. "A low temperature CVD process for aluminum and aluminide coatings". *International Gas Turbina and Aeroengine Congress and Exhibition*. Munich, Alemania. (2000).
  195. Y. Zhang, B.A. Pint, K.M. Cooley, J.A. Haynes "Effect of nitrogen on the formation and oxidation behavior of iron aluminide coatings". *Surface and Coatings Technology*. Volume 200, Issues 5–6. (2005) p.1231-1235.

196. B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza. "Cyclic and Isothermal Oxidation at 1,100 C of a CVD Aluminised Directionally Solidified Ni Superalloy". *Oxidation of Metals*. 69. (2008) p.193–210.
197. A. J. Rasmussen, A. Agüero, M. Gutiérrez, M. J. Landeira Østergård. "Microstructures of thin and thick slurry aluminide coatings on Inconel 690". *Surface and Coatings Technology*. 202. (2008) p.1479–1485.
198. A. Agüero, "Coatings for Protection of High Temperature New Generation Steam Plant Components: a Review". 8th Liege Conference; Materials for advanced power engineering (2006).
199. Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, "Thermophysical properties of Matter", 12, Thermal expansion of metallic elements and alloys, ISBN 0-306-67062-1. (1970).
200. A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J.P. Banks. "Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components". *Surface and Coatings Technology*. 201. (2007) p.6253–6260.
201. J. Liburdi. "*Enabling Technologies for Turbine Component Life Extension*" in Qualification of Life Extension Schemes for Engine Components, RTO-MP-17, NATO Research and Technology Organization. Paper 11. (1999).
202. C. Choux, A.J. Kulinska, S. Chevalier. "High temperature reactivity of nickel aluminide diffusion coatings". *Intermetallics*. 16. (2008) p.1-9.
203. Jintao Lu, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. "Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Y/Cr-Modified Aluminide Coatings Prepared by a Hybrid Slurry/Pack Cementation Process". *Oxidation of Metals*. 76. (2011) p.67–82.
204. L. Sánchez García, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid Facultad De Ciencias Químicas. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica (2008).
205. L. Sánchez, F.J. Bolívar, M.P. Hierro, F.J. Pérez. "Temperature dependence of the oxide growth on aluminized 9–12%Cr ferritic-martensitic steels exposed to water vapour oxidation". *Thin Solid Films*. 517. (2009) p.3292–3298.
206. Morteza Zandrahimi, Javad Vatandoost. "Hadi Ebrahimifar "Al, Si, and Al–Si Coatings to Improve the High-Temperature Oxidation Resistance of AISI 304 Stainless Steel". *Oxidation of Metals*. 76. (2011) 347–358.
207. E. N'Dah, S. Tsipas, M.P. Hierro, F.J. Pérez. "Study of the cyclic oxidation resistance of Al coated ferritic steels with 9 and 12%Cr". *Corrosion Science*. 49. (2007) p.3850–3865.

- 208. J. Leal, G. Alcalá, F.J. Bolívar, L. Sánchez, M.P. Hierro, F.J. Pérez. "Simulation and experimental approach to CVD-FBR aluminide coatings on ferritic steels under steam oxidation". Corrosion Science. 50. (2008) p.1833–1840.
- 209. M. Thiele, H. Teichmann, W. Schwarz, W. J. Quadackers "Korrosionsverhalten von ferritischen und austenitischen Stählen in simulierten Rauchgasen von stein- und braunkohlebefeuchten Kraftwerke", VGB Kraftwerkstechnik, 77, 2 p.135-140 (Alemania) (1997).
- 210. M. Valentin Rohr. "Developpement De Revetements Pour Les Aciers D'echangeurs Hermiques Et Amelioration De Leur Resistance A La Corrosion En Environnement Simulant Les Fumees De Combustion De Charbon". Tesis Doctoral. Materiaux-Structure-Mecanique. (2005).
- 211. Perkins R.A., Proceeding 3rd annual conference on materials for coal conversion and utilization, Gailthersburg, USA. (1978) p. II-78.
- 212. M. F. Stroosnijder, W. J. Quadackers. "Review of high temperature corrosion of metals and alloys in sulphidizing/oxidizing environments II". Corrosion of alloys, High temperature. Technology, 4, (1986) p.141-151.
- 213. S. Sroda, S. Tuurna. "Laboratoty scale test on corrosion behavior of Boiler materials in simulated combustion atmospheres (EU Project - OPTICORR)". Materials and corrosion. vol 57, N° 3. (2006).